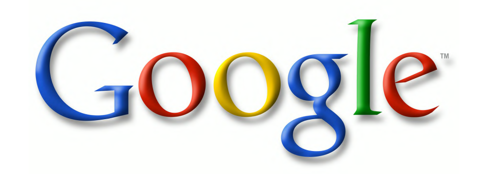


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

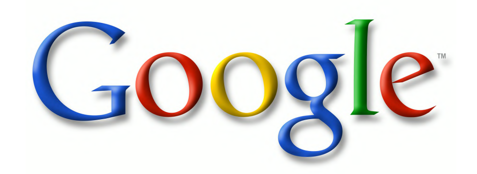
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

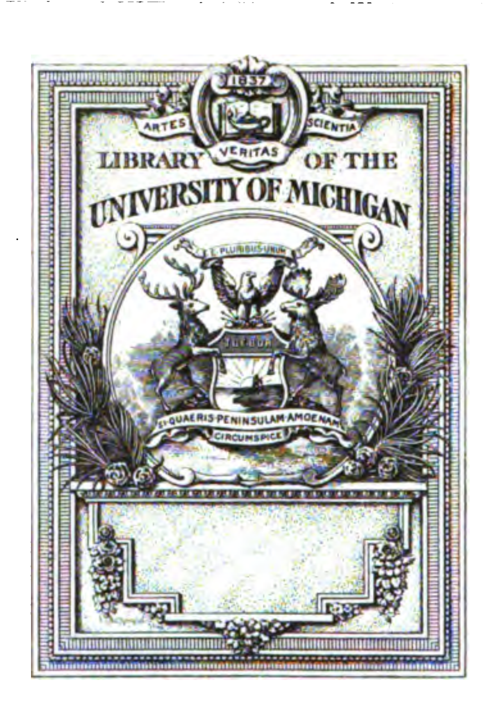
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

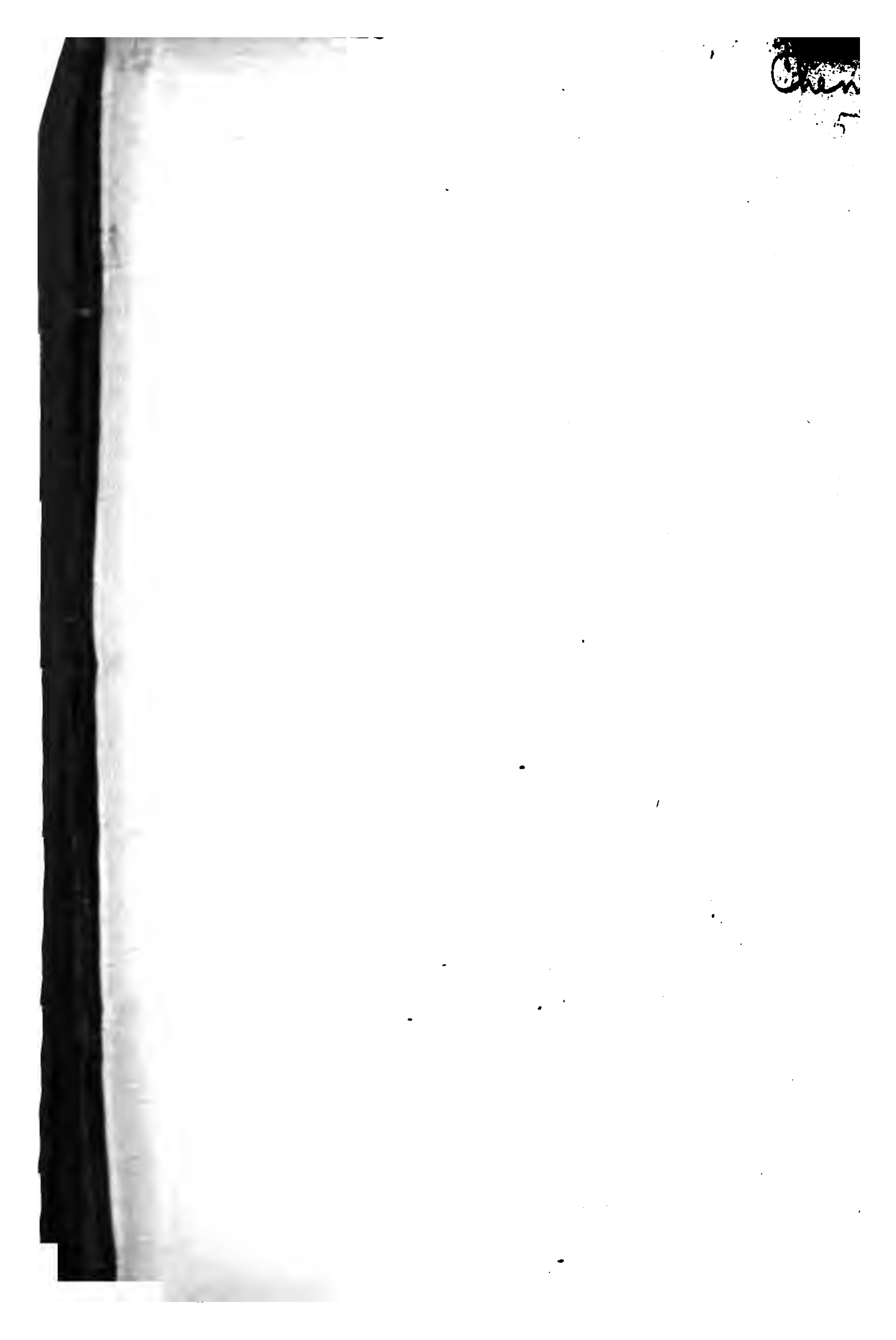
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Unter Mitwirkung

von

W. W. Weichelt,
Korps-Stabsapotheker in Koblenz

bearbeitet

von

Dr. Heinr. Beckurt
o. Prof. an d. techn. Hochschule in Braun

---

29. Jahrgang, 1894.

(Der ganzen Reihe 54. Jahrgang.)

Göttingen,
Vandenhoeck & Ruprecht.
1895.

Vorwort.

Bei Bearbeitung des vorliegenden Jahresberichts bin ich, wie bisher von Herrn Corpsstabsapotheker Weichelt in Coblenz unterstützt worden. Für kleinere Beiträge bin ich auch den Herren Dr. Lüdtke in Altena und Dr. Berendes in Goslar zu Danke verpflichtet.

Braunschweig, im December 1895.

H. Beckurts.

Inhaltsübersicht.

I. Pharmakognosie.

A. Allgemeines.

Friedrich August Flückiger †; Nachrufe in Pharm. Ztg. 1894, 869; Apoth. Ztg. 1894, 947.

Pharmakognostische Zeit- und Streitfragen; Vortrag von Th. Waage [1]). Derselbe glaubt, dass die beabsichtigte Aufnahme mikroskopischer Merkmale in das Arzneibuch thunlichst auf das durchaus erforderliche Maass beschränkt werden müsse, viel mehr Gewicht sei auf den weiteren Ausbau charakteristischer Reactionen zu legen, insbesondere unter Rücksichtnahme auf die gebräuchlichsten Verfälschungen und Verwechselungen. Bei der jetzigen Beschreibung von Cort. Aurantii fruct. seien die Apfelsinenschalen und bei derjenigen der Fol. Farfarae die Petasitesblätter nicht ausgeschlossen. Sicherlich sei auch Carthagena-Ipecacuanha als officinelle Waare nicht zu verwerthen, da noch nicht festgestellt sei, dass sie in ihrer Wirkung der Riowaare gleiche. — Auch J. Holfert hält es für unbedingt wünschenswerth, dass das Arzneibuch möglichst leicht und soweit thunlich ohne Apparate auszuführende (makroskopische) Merkmale der Drogen und ihrer thatsächlich vorkommenden Verfälschungen und Verwechslungen anführe. So sei beispielsweise der Nachweis von Stärke in den Geweben einer Droge meist einfach dadurch zu erbringen, dass die Schnittflächen sich mit Jodlösung blau oder blauschwarz färben, und bei der Charakterisirung der Gewebequerschnitte sei die mit Phloroglucinlösung und Salzsäure zu bewirkende Tinction der verholzten Gewebeelemente ein für die Lupenbetrachtung überaus wichtiges Unterstützungsmittel, welches bei der Charakterisirung der Drogen in dem Arzneibuch Berücksichtigung finden sollte. Was speciell Carthagena-Ipecacuanha betreffe, so sei es doch höchst beachtenswerth, dass Arthur Meyer (s. Jahresber. 1893, 173) angegeben hat, dass keine Merkmale bestehen, die nach der Beschreibung des D. A.-B. eine nicht über 5 mm dicke

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 10.

Carthagena-Ipecacuanha als unvorschriftsmässig verwerfen lasse. Vorausgesetzt also, dass bei Carthagena-Ipecacuanha die gleiche therapeutische Wirksamkeit wie bei Rio-Ipecacuanha einwandsfrei erwiesen werde, stehe der Gleichbewerthung dieser Droge mit der Rio-Ipecacuanha nicht einmal der Wortlaut des Arzneibuches im Wege. Denn auch die Angabe der Stammpflanze Psychotria Ipecacuanha im D. A.-B. ändere daran nichts, weil einerseits kein einwandsfreier Beweis dafür vorliegt, welches die Stammpflanze der Carthagena-Ipecacuanha sei, andererseits aber, wenn man das Princip befolgen wollte, sich mit solcher Peinlichkeit an die Stammpflanzenangabe des Arzneibuches zu halten, keine Myrrha mehr in den deutschen Apotheken abgegeben werden dürfe, seitdem Schweinfurth bewiesen hat, dass die im D. A.-B. angegebene Stammpflanze Balsamodendron Myrrha Nees v. Esenb. gar kein Myrrhenharz liefert.

Ueber *alte deutsche Heilpflanzen;* so betitelt sich ein bemerkenswerther Beitrag zur Geschichte der Heilpflanzen von C. Hartwich[1]).

Mittheilungen über indische Drogen und über Indiens Einfuhr und Wiederausfuhr von Drogen[2]).

Heinrich Lafite[3]) brachte eine aus mehreren Fortsetzungen bestehende Abhandlung über die *Bedeutung Chinas und Japans für den europäischen Drogenhandel.*

Ueber den *Drogenhandel von Nord-Karolina* hat William Simpson[4]) ausserordentlich interessante Mittheilungen gemacht.

H. Rusby[5]) hat in der Alumni Association des New York College of Pharmacy einen Vortrag über einige von ihm auf einer Reise in England gemachte Beobachtungen gehalten, die namentlich auf den *Export verfälschter Drogen nach den Vereinigten Staaten* sich beziehen. Nach Rusby wird in England viel Rhaponticum gebaut und als Rhabarber nach amerikanischen Häfen verschickt. Ferner soll in England ein regelmässiges „business" bestehen, die Carthagena Ipecacuanha zu sortiren, einige Theile abzubrechen und die passenden Portionen zu Rio Ipecacuanha aufzufärben, um dann die Waare nach Amerika zu exportiren. Nach Rusby werden die nicht aromatischen Samen von Myristica Malabarica in England viel verkauft, ohne dass man weiss, zu welchem Zweck sie dienen sollen, wenn nicht um unter Muskatnüsse gemischt zu werden.

Ueber *Verfälschungen von Drogen in Nord-Amerika* macht A. Plant[6]) Mittheilungen. Das unter dem Namen „Boston

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie und Pharmacie 1894, 489.

2) Von dem Kgl. preussischen Ministerium für Handel und Gewerbe dem Deutschen Apothekerverein überwiesen und abgedruckt in Apoth. Ztg. 1894, 545 u. 732.

3) Pharm. Post 1894, No. 38—40; Auszug in Pharm. Ztg. 1894, 734.

4) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 4P6; Auszug in Pharm. Ztg. 1894, 813.

5) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 447.

6) Deutsch-Amer. Ap. Ztg. 1894, 107.

Opium" oder „Pudding Opium" bisher im Handel befindliche Opium kommt nicht mehr an den Markt. Verf. vermutet aber, dass in den Waarenhäusern bedeutende Mengen vorhanden sind. Die früher mit Cubeben vorgenommene Verfälschung hört gegenwärtig auch nach und nach auf, da der niedrige Preis der reinen Cubeben die betrügerische Vermischung derselben mit minderwerthigen Drogen nicht mehr lohnt. Dasselbe gilt von Arnicablüthen, welche noch vor einem Jahre mit Inula-Arten oft bis zu 50 % verfälscht angetroffen wurden. Asa foetida, welche früher oft mit Sand und Steinen vermischt, und die Ipecacuanha-Wurzel, welche mit indifferenten Zweigen verfälscht wurde, wird jetzt in verhältnismässig reinem Zustande am Markt angetroffen dank der Wachsamkeit der Zollbeamten. Der Copaivabalsam wird nach wie vor mit Gurjunbalsam gefälscht. Es wird ferner die minderwerthige Curacao-Aloë für echte Barbados-Marke ausgegeben, oder auch bereits ausgezogene Aloë an Stelle echter zum Verkauf angeboten. Zur Verfälschung von Insektenpulver werden mit Vorliebe Gänseblumen verwendet, gepulverten Canthariden werden meistens chinesische Canthariden, deren blasenziehende Wirkung viel schwächer ist, zugesetzt. Neuerdings wurde ein mineralisches Oel unter dem Namen „commercial castor oil" oder „Kastroil" im Markte angetroffen, und obgleich dasselbe nur zu Schmierzwecken bestimmt ist, so ist es leicht möglich, dass dasselbe schon seines Namens wegen zu Verfälschungen benutzt wird. Für echte Florentiner Iriswurzel werden oft Rhizome der Verona- und Marocco-Abart verkauft. Der Nachweis dieser Verfälschung gelingt um so schwieriger, wenn sie an der gepulverten Droge verübt worden ist. — Am meisten lohnend ist immer noch die Verfälschung der ätherischen Oele, welche darum auch in ausgedehntestem Maassstabe unternommen wird. Am stärksten verunreinigt werden angetroffen: Ol. Citri, Bergamottae, Aurantii, Lavandulae, Thymi, Rosmarinae, ligni Cedri und Pini. Geranium- und Santelöl erhalten häufig einen betrügerischen Zusatz von Cedernholzöl. Es ist zu verwundern, dass dieser Betrug eine so grosse Verbreitung annehmen konnte, zumal die Entdeckung desselben in den meisten Fällen nicht besonders schwierig ist. Chemikalien und galenische Präparate sollen in den Vereinigten Staaten in vorzüglicher Beschaffenheit anzutreffen sein.

Ueber *Drogen aus den Bazaren von Burmah* berichtet Alexander Sutherland [1]). Derselbe schildert, mit welcher Harmlosigkeit indifferente und stark giftige Drogen in den Bazaren nebeneinander lagern, und wie mangelhaft die Kenntniss der letzteren Schädlichkeit verbreitet ist. So bestand der Sternanis fast aus gleichen Theilen der Früchte von Illicium religiosum und I. anisatum. Besondere Wichtigkeit besitzen u. A. das Mark von Aralia papyrifera, welches das sog. chinesische Reispapier

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1226, 512.

liefert, Aconitum ferox, dessen Wurzeln zum Vergiften der Tiger benutzt werden, und die schwarzen, weissen und rothen Samen von Abrus precatorius, von denen die weissen als Gewichtseinheit in Indien eine grosse Rolle spielen.

Nach einem Bericht von Trimen über *Pflanzenculturen auf Ceylon* sind besonders Kautschukbäume in Aufnahme, und schon hat man aus Castilloa elastica gute Waare gewonnen. Samen von Hevea brasiliensis sind an die Pflanzer in Menge vertheilt. Auch die Muskatnusscultur ist sehr ins Auge gefasst; in den letzten zehn Jahren wurden mehr als 118000 Samen vertheilt. In Hakgala befinden sich jetzt 2000 Pflanzen von Cinnamomum Camphora, aber der Baum kommt im botanischen Garten nicht zur Blüthe. Piper Cubeba wächst dort in grosser Menge, aber nur Exemplare mit männlichen Blüthen [1]).

Von den *Arzneimitteln von Ceylon* hat Henry Kraemer [2]) nach den Angaben der singhalesischen Aerzte ein Verzeichniss aufgestellt. Die singhalesischen Aerzte gebrauchen noch eine erstaunliche Menge von Pflanzenmitteln, die sie ganz in Art der europäischen Aerzte des Mittelalters in der mannigfaltigsten Weise variiren. So combiniren sie in milderen Formen des Fiebers fünf Wurzeln, die Radices quinque minores, bei heftigem Fieber fünf andere, die Radices quinque majores, und bei remittirendem Fieber werden alle zehn zusammengefügt. Die fünf kleineren Wurzeln sind diejenigen von Desmodium gangeticum, einer krautigen Leguminose mit dünnen, verästelten, feinflaumigen Stielen, zu 1—3 in den Blattachseln stehenden Blüthen und flaumigen Hülsen, Urania lagopodioides, Solanum Jacquini, Solanum indicum und Tribulus terrestris. Die Radices quinque majores sind die von Aegle Marmelos, deren Früchte die als Antidysentericum auch in England benutzten Fructus Bael sind, von Colosanthes indica, einer indischen Bignoniacee, von Gmelina arborea, einer strauchigen Verbenacee, mit unten graugrünen Blättern und endständigen Blüthentrauben, von Stereospermum suaveolens (Fam. Bignoniaceae) und Premna speciosa (Fam. Verbenaceae). — Unter der Zahl der Arzneipflanzen der singhalesischen Aerzte sind natürlich viele auch bei uns gebrauchte oder doch als heilkräftig bekannte ostindische Pflanzen, wie Abrus precatorius, Adenanthera pavonina, Azadirachta indica, Calotropis gigantea, Coscinium fenestratum, Curcuma longa, Hemidesmus indicus und die tropische Grasart Eleusine indica, auch Cassia fistula. Von den nicht allgemeiner bekannten sind die folgenden zu erwähnen: Arura lanata (Fam. Amarantaceae), Mittel gegen Husten, Würmer der Kinder und Indigestion. Alysicarpus bupleurifolius DC. (Fam. Leguminosae), mit 1—2 Fuss hohen, glatten Stielen und traubenständigen Blüthen mit sehr langem Kelche, dessen Zähne sich im

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 448.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 530.

Stadium der Fruchtbildung dachziegelförmig decken. Die Wurzel wird mit anderen Wurzeln bei katarrhalischem Fieber benutzt, die Blätter werden örtlich bei Wunden und Quetschungen gebraucht. Atalanta ceylonica Oliv., eine in den wärmeren Theilen von Ceylon wachsende, strauchartige Rutacee, deren Blätter und Wurzeln bei Fieber in Ansehen stehen. Barleria prionitis L., ein 2—5 Fuss hoher, sehr dorniger, zu Zäunen in Indien viel benutzter Strauch aus der Familie der Acanthaceen. Die Pflanze gilt für ein kühlendes Diureticum und Tonicum und wird bei Wassersucht, Paralysen, Rheumatismus, Gelbsucht und Leberleiden gebraucht. Bombax malabaricum DC. (Fam. Malvaceae), bekannter unter dem Namen Salmalia malabarica Schott und Endl., der wegen seiner Samenwolle geschätzte Seidenwollenbaum, dessen Wurzel als Adstringens und Alterativum dient und auch äusserlich bei Oedemen und rheumatischen Schmerzen verordnet wird. Cardiospermum halicacabum L. (Fam. Sapindacee), eine klimmende, krautige Pflanze mit dünnen, gefurchten Aesten, dreieckigen Blättern und kleinen, weissen Blüthen. Die ganze Pflanze dient bei Rheumatismus, Nervenkrankheiten, Orchitis und Wassersucht, auch äusserlich zu Haarwaschungen bei Favus; die Wurzel gilt als Aperiens. Celtis cinnamomea Lindl. (Fam. Urticaceae). Von diesem Baume mit immergrünen, lederartigen, schief eiförmigen, zugespitzten, gekerbt-gesägten, 3nervigen Blättern, dient das widrig riechende Holz zu Räucherungen bei der Geburt und innerlich mit anderen Mitteln bei Hautaffectionen. Crataeva Roxburgii (C. religiosa var. Roxburghii), (Fam. Capparideae). Die zu 3 stehenden kleinen, eirunden, spitzigen Blätter sind Heilmittel bei gichtischen Schwefelungen, die Rinde dient als Stomachicum und bei Krankheiten der Harnwege. Cyclea Burmanni Miers., ein Klimmstrauch aus der Familie der Menispermaceen, mit schildförmigen, dünnen, lederartigen Blättern und vielblumigen Blüthenkörbchen von der Länge der Blätter, bei katarrhalischem Fieber, Husten und Asthma gebräuchlich. Dipterocarpus ceylanicus Thw., ein mit dem Namen Hora belegter hoher Baum, der keinen Gurjunbalsam, aber ein Harz liefert, das bei abergläubischen Beschwörungen dient, während die Blätter und Rinde bei Schwellungen überangestrengter Zugthiere angewendet werden. Drega volubilis Benth. Diese Asclepiadaceae soll bei Entbundenen die Milch verbessern und wird auch als Asthmamittel gegeben. Eclipta alba Hassk. (E. erecta Lam.), eine starkbehaarte Composite, die wie Wedelia calendulacea, die Ran-wan-kiki-rinda, als blutreinigendes und den Kopf kühlendes Mittel gilt, bei Hautkrankheiten gegeben. Epaltes divaricata Cass., ebenfalls zu den Compositen gehörig. Einjähriges, 4—8 Zoll hohes, bitteres und adstringirendes Kraut, das als Stomachicum, bei blutenden Hämorrhoiden und Helminthen in Anwendung kommt. Evolvulus alsinoides Wall. (Breweria alsinoides Chois.), die Kriechwinde, ebenfalls bitter und als Stomachicum und Tonicum ge-

schätzt. Hedyotis avicularia L. und H. vestita Br. (Fam. Rubiaceae), ebenfalls bittere Kräuter. Hydrocotyle javanica Thunb. (Fam. Umbelliferae), ist auf den Bergen von Ceylon sehr gemein und ersetzt die als Tonicum und bei Verdauungsstörungen der Kinder im tropischen Asien sehr gebräuchliche H. asiatica. Leucas ceylanica Br., eine einjährige, sehr stark behaarte Labiate, in Ceylon sehr gemein und bei Bissen von Hunden und leichtem Fieber, auch bei Leibschmerzen infolge von Würmern benutzt. Mimosa intsia L., (Acacia intsia Willd.), bei Schlangenbiss in Gebrauch. Beim Kauen der Pflanzentheile sollen fremde Körper im Auge herausfallen! Oroxylon indicum Vent. (Fam. Bignoniaceae). Glatter Baum mit dicker Rinde und gegenständigen, 2—3fach gefiederten Blättern. Die Rinde gilt als bitteres Tonicum und wird bei rheumatischen Schwellungen, Durchfällen und Fieber gebraucht. Tinospora cordifolia Miers, ein Klimmstrauch aus der Familie der Menispermaceen, dessen Stamm bei Fieber, Ikterus, Hautkrankheiten und Rheumatismus gebraucht wird und als werthvolles Tonicum gilt.

Ueber die *Oelpflanzen von Formosa* liegt uns ein ausführlicher Bericht von Alexander Hosie vor, wonach von den 19 in China als Oelpflanzen cultivirten Vegetabilien sechs in Formosa gebaut werden. Das weisse Oel soll danach aus den Bohnen von Dolichos Soja (?), und zwar aus zwei Varietäten, einer gelben und einer grünen, gewonnen werden. Sie liefern ungefähr 10 % Oel; der Presskuchen wird als Dungmaterial benutzt. — Brassica chinensis wird in China ausserordentlich viel cultivirt. Man pflanzt die Samen Ende Oktober etwa 1 Fuss von einander und die Ernte findet Anfang Juni statt. Von den Samen von Sesamum indicum und orientale DC., den weiss- und schwarzsamigen Varietäten des Sesams, exportirt Formosa eine grosse Menge nach Frankreich, wo man Sesamöl viel zur Verfälschung von Olivenöl benutzt. Die Samen werden im Mai in Reihen gesät; die Pflanze blüht im Juli, und die Ernte findet im September und Oktober statt. Die Presskuchen dienen auf Formosa häufig zur Verfälschung von Opium. Das Oel von Arachis hypogaea wird sowohl als Speiseöl wie als Brennöl sehr geschätzt, doch ist es unrein, weil die Chinesen kein Verfahren haben, die Schalen der Erdnüsse vor dem Auspressen zu beseitigen. Von Stillingia sebifera wird sowohl Talg als Oel gewonnen, beide jedoch nur zu Beleuchtungszwecken. Ist die Frucht reif, so öffnet sich die dunkelbraune Hülle, welche die Samen umgiebt, und es treten beim Abfallen Bündel grauweisser Beeren zu Tage, die im Aussehen Kaffeebohnen gleichen. Man sammelt diese, weicht sie mit Dampf ein und stösst sie, wobei das weiche, mehlige Mesokarp theilweise von den Kernen sich trennt. Das Ganze bringt man dann auf Bambussiebe, welche die mehlige Substanz durchlassen und die erbsengrossen, harten,

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1230, 584.

schwarzen Kerne zurückhalten. Von der mehligen Substanz wird der Talg in primitiven Holzpressen ausgepresst. Zur Gewinnung des Oeles werden die Kerne in der Sonne getrocknet und zwischen zwei Mühlsteinen enthülst und nach Abscheidung der Hülsen in einer tiefen eisernen Pfanne auf einem Feuer geröstet, dann zerstampft, in Kuchen geformt und in der Holzpresse ausgepresst. Die Samen angepflanzter Bäume liefern weit mehr Oel. Die Samen von Camellia Thea dienen in allen theebauenden Distrikten Chinas zur Bereitung von Speiseöl. Schliesslich erwähnt der Verfasser noch das Kampheröl, sowie das Ricinusöl, welches aus wild wachsenden Ricinuspflanzen gewonnen wird. Auf Formosa ist bisher noch nicht der Versuch gemacht worden, Ricinus communis zu cultiviren.

Ueber *südafrikanische Arznei- und Giftpflanzen* liegen aus Natal einige Mittheilungen von J. Medley Wood [1]) vor. Als ein Antidot bei Schlangenbissen figurirt darunter die Wurzel von Lasiosiphon anthylloides Meisn., einer Thymelacee, die wie Mezereum u. a. Angehörige dieser Familie scharfe Eigenschaften besitzt. Die Pflanze hat hellgelbe, in Büscheln stehende, Abends stark duftende Blumen, mit 10 Staubfäden. Als Wurmmittel für Hunde und gleichzeitig als Fischgift dient in Natal die Wurzel der mit dem Namen Hyszaan belegten Leguminose Tephrosia macropoda E. M., als Mittel gegen Erkältung diejenige von Lichtensteinia interrupta E. M. (Fam. Umbelliferae). Als Darstellungsmaterial für Pfeilgift der Eingeborenen werden Acokanthera venenata Don., Buphane disticha und Haemanthus nepalensis namhaft gemacht. Die genannte Acokanthera wird von den Buschmännern in der Weise benutzt, dass sie die Rinde zwischen Steinen zerstampfen, dann einige Zeit mit Wasser kochen und nach Abseihen das Wasser zu einer Gallerte eindicken, in die sie die Pfeilspitzen eintauchen. Nach Andreas Smith soll ein Zusatz von frischem Safte einer Euphorbia nach dem Kochen gemacht werden. In Transvaal benutzt man die Früchte zur Pfeilgiftbereitung. Auch Acokanthera spectabilis mit grösseren weissen, wohlriechenden Blüthen und kirschengrossen, eirunden, schwarzen Früchten theilt zweifelsohne die toxischen Eigenschaften. Als sehr giftig gilt die Frucht von Combretum bracteatum, eines Klimmstrauches mit eirunden Blättern und endständigen Aehren rother Blumen. Die eine längliche Nuss darstellende Frucht schmeckt sehr gut, aber der Genuss weniger Nüsse ruft heftigen Singultus hervor. Eine verwandte Spezies, C. erythrophyllum, deren Blätter vor dem Blühen fast weiss sind und im Herbste roth werden, wird von den Eingeborenen medizinisch benutzt, kann aber in grösseren Mengen ebenfalls lebensgefährlich werden. Auch von Phytolacca stricta Hoffm., der „wilden süssen Kartoffel" der Kapkolonie, sind Vergiftungsfälle bekannt.

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1267, 275; Pharm. Ztg. 1894, 811.

In Kew Bulletin[1]) finden sich Angaben über verschiedene *westafrikanische Arzneipflanzen,* welche J. H. Ozanne vom nördlichen Ufer des Gambiaflusses zusammen mit kurzen Bemerkungen über ihren Gebrauch eingesandt hat. Seltsamerweise findet sich darunter eine alte europäische Arzneipflanze, Ocimum basilicum L., von welcher die Afrikaner einen Aufguss zur Kühlung des Blutes nehmen. Ausserdem ist Cochlospermum tinctorium Rich. darunter, aus deren Wurzel man im Sudan eine gelbe Farbe bereitet, während man in Guinea, wo die Pflanze Foosca heisst, eine Abkochung der Wurzel als Erleichterungsmittel bei Geburten ansieht und anwendet. Ferner sind zu nennen: Anona senegalensis Pers., in Guinea Diorgud genannt. Man benutzt einen Aufguss der Blätter bei Diarrhöe und Magenschmerzen, die Blumenblätter als Gewürz für Speisen. Cassia Sieberiana DC., ein kleiner, Guamgua genannter Baum. Ein Aufguss der Wurzel gilt als harntreibendes Mittel. Sphaeranthus hirtus Willd., ein sehr gemeines Unkraut, Lukidoch genannt, mit welchem man das Lager kranker Personen dick belegt, weil man ihm schmerzlindernde und schlafmachende Wirkung zuschreibt. Eine nicht zu bestimmende Art Combretum, von den Eingeborenen Topp genannt, liefert ein Gummi, das gegen Zahnschmerz benutzt wird; auch giebt man eine Abkochung der Wurzel gegen Gastralgie. Eine ebenfalls nicht genau bestimmbare Spezies von Sclerocarya hat mehr ökonomischen als medicinischen Gebrauch.

M. Planchon[2]) hat eine aus 26 verschiedenen Pflanzentheilen, Realgar, Zinnober und Mineralwachs bestehende *Sammlung chinesischer Choleramittel* in Bezug auf ihre Abstammung bestimmt. Eine kurze Erwähnung der einzelnen Drogen mag hier Platz finden, da einzelne auch anderweitig medicinisch benutzt werden und vielleicht in anderer Richtung Nutzen zu schaffen berufen sind.

1. Chong Tsut, Atractylis rubra (Synanthereae). Fragmente knotiger, der Länge nach durchschnittener Wurzeln, mit brauner runzeliger Rinde; Innengewebe röthlichweiss, mit zahlreichen Balsamgängen. Die Pflanze gilt als Stomachicum, Tonicum, Stimulans und Diureticum und steht besonders in Ansehen bei chronischer Dysenterie. 2. King-Ki, Blätter und die blühenden Spitzen von Salvia plebeja, gegen Katarrh, Dysenterie und Jucken bei Hautausschlägen benutzt. 3. Sai-san Heterotropa asaroides (Aristolochieae). Die Wurzeln erinnern an Serpentaria und besitzen penetranten Geruch. Als Brechmittel, Abführmittel, harn- und schweisstreibendes Mittel benutzt. 4. Fox-Heung, entspricht unserer Betonica officinalis, die in China als Mittel gegen Trunkenheit und als Stomachicum in Ansehen steht. 5. Kwut-kwang, Platycodon grandiflorum (Campanulaceae). Die der Länge nach durchschnittenen Wurzeln bilden grosse dünne, in der Mitte weisse, an den Rändern rothbraune Platten. Sie gelten als tonisch, adstringirend, blähungs- und wurmtreibend und werden häufig dem Ginseng substituirt. 6. Pok-ho-yik, eine unserer Mentha arvensis nahestehende Minzenart, deren Blätter in Theeform als krampfstillend, magenkräftigend und blähungtreibend viel gebraucht werden. 7. Chun kong, Radix Levi-

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 357. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894. T. 30, 415. Durch Pharm. Ztg. 1894, 811.

stici (von Levisticum chinense?), in Abkochung zur Erleichterung der Geburt benutzt. 8. Chong-po, Radix Acori, von Acorus terrestris. In Pulver oder Tinctur bei Blutspeien, Kolik u. s. w. 9. Shuk-kwang, eine Rhabarbersorte. 10. Tsin-wu, eine Art Angelica. Stücke der Wurzeln und des Stielgrundes längsdurchschnitten, im Centrum schmutzigweiss, von bitterem aromatischen Geschmacke und angenehmem balsamischen Geruche, Stomachicum, Tonicum und Carminativum. 11. Keung-Wut, in rundliche Scheiben zerschnittene Species von Angelica, wie die vorige benutzt. 12. Fong-Kung, eine Libanotisart, vielleicht Libanotis sibirica (Siler divaricatum). Rundliche Wurzelschnitte von 2 mm Dicke, woran man deutlich und durch eine braune Cambiumlinie geschieden Rinde und Holz unterscheidet. Geruch nur schwach balsamisch. Gegen Erkältung und Rheumatismus. 13. Tso-Kok. Stellt dicke, kurze, schwach gekrümmte Leguminosenfrüchte dar, die in Pulverform als Purgans und Sternutatorium dienen. Die Ableitung von Gleditschia sinensis Lour. ist zweifelhaft, da die Frucht nicht platt wie bei Gleditschia ist. 14. Muke Heung, Auklandia Costus Falc. (Aplotaxis Lappa DC.). Die Wurzel dieser Synantheree ist der Länge nach durchschnitten. Die Pflanze, vielleicht der echte Costus der Alten, wächst in Menge auf den Bergen von Kashmir, von wo sie nach China ausgeführt wird. 15. Tso-kwo, die eiförmigen chinesischen Cardamomen von Amomum medium Lour. (Alpinia alba Rosc.). 16. Tsai-wu, die quer oder schräg durchschnittenen Wurzeln und Stiele von Bupleurum octoradiatum (Umbelliferae). Antiarthriticum und Derivans, bei Puerperalleiden und Diarrhöe benutzt. 17. Heung-Yu, Eschscholtzia cristata (Labiatae). Das blühende Kraut, wie Minze benutzt. 18. Ckek-Hok, die zerschnittene Rinde der Früchte von Citrus fusca, unseren Orangenschalen entsprechend. 19. Chan-pi, Epikarp von Citrus vulgaris. Als Tonicum und Stimulans geschätzt. 20. Ting-Heung, Gewürznelken. 21. Pak-Chi, dünne Längsschnitte des Rhizoms einer Melanthumart, nicht von Iris florentina, auf welche der Name früher bezogen wurde. 22. Sang-Ku, verschiedene zusammengepresste Kräuter, bei Brustleiden in Gebrauch. 23. Pun-Ha, rundliche Stücke von schleimiger Beschaffenheit, früher von der Zwiebel einer Colchicacee, Pinellia tuberifera abgeleitet, aber von dieser verschieden. 24. Kom-Tso, russisches Süssholz in dünnen Stücken. Dient in China bei Asthma und als Mittel, sich jung und schön zu erhalten. 25. Chum-Pok, die in dünnen Stücken geschnittene Rinde einer Magnolia (M. hypoleuca?). Bei Fiebern und Krankheiten der Milz und des Magens benutzt. 26. Kwun-Chung, der Länge nach zerschnittene, fächerförmig auseinandergehende Stücke eines Farnkrautes (Pteris), als Diureticum und Wundmittel geschätzt.

Curarina de Juan Salas Nieto, ein in Columbien, Venezuela und anderen südamerikanischen Staaten allgemein verbreitetes Volksmittel, gilt nach Mittheilungen von Karl Fr. Töllner [1]) als Specificum gegen den Biss giftiger Schlangen, von Skorpionen und tollwütigen Hunden, ferner gegen Sumpf- und gelbes Fieber, gegen Durchfall und Menstruationsbeschwerden. Das Mittel stellt eine bräunliche, gelbe, etwas trübe Flüssigkeit dar, nach Rum riechend und von rumartigem, bitterlichem, schwach an Ivaranchusa erinnerndem Geschmack. Es ist augenscheinlich ein mit Rum hergestellter Pflanzenauszug. Genaue Angaben über die Zusammensetzung sind von Roman, welcher das Mittel fabricirt, in Aussicht gestellt. Das Mittel ist zuerst von heilkundigen Ureinwohnern Columbiens dargestellt worden; der Name Curarina

1) Pharm. Centralh. 1894, 551, woselbst eine Umtaufung des Namens wegen seiner Aehnlichkeit mit Curare empfohlen wird.

wurde später gebräuchlich. Als übliche Dosis werden 1 Theelöffel bis 2 Esslöffel angegeben, giftige oder sonst schädliche Eigenschaften besitzt Curarina nicht.

Die Rinde einer brasilianischen Stammpflanze wird mit dem Namen *Mururé (Mercurio vegetal)* bezeichnet. Ueber die Abstammung herrscht noch keine Klarkeit; es wird die Urticacee Bichetea officinalis, sowie die Scrophularinee Franciscea uniflora als Stammpflanze angegeben. Die Rinde, sowie ein von den Eingeborenen aus derselben gewonnener Saft (Oleum Mururi) wirken als drastische Abführmittel [1]).

Neues Gelbholz. Aus Misahöhe im Togogebiete war von dem dort stationirten Pflanzer Goldberg ein Gelbholz „Amati" eingesandt, welches in der Heimath von den Negern in ausgedehntem Maasse zum Gelbfärben benutzt wird. Das frische Holz soll angeblich goldgelb sein. Die hierher gelangte Probe zeigte jedoch, wie Th. Waage [2]) mittheilt, nur eine schmutzig-gelbliche Färbung. Der Farbstoffauszug, welcher dadurch charakterisirt ist, dass er, mit einer Spur Natronlauge versetzt, eine tiefrothe Nüance annimmt, färbt demgemäss nur schwach, auch ist die Tönung kein reines Gelb, sondern mehr eine Terrakottfarbe. Bei der geringen Ausgiebigkeit dürfte das Holz eine praktische Verwerthbarkeit für Europa nicht haben.

Odumharz. Gleichfalls aus Misahöhe war ein angebliches Harz hierher gelangt, welches sich bei der von Th. Waage [3]) angestellten Untersuchung jedoch als eine sehr harte, wesentlich kohlensaures Calcium enthaltende Substanz erwies. Die beigefügte Holzprobe liess erkennen, dass in den zahlreich vorhandenen Rissen sich ganz ungewöhnlich grosse Mengen von kohlensaurem Calcium abgelagert hatten. Die Abscheidung von Calciumcarbonat an Stelle des gewöhnlich vorhandenen Oxalats wurde zwar schon früher, z. B. von Molisch, beobachtet, insbesondere fand Zimmermann an einer alten Ulme die Wände eines Frostrisses damit ausgekleidet, doch übertrifft die Mächtigkeit der Ablagerungen des Odumbaumes jene Beispiele weit. Das Odum-Bendoharz, welches im Togogebiete anscheinend arzneilich verwendet wird, bildet in dieser Hinsicht ein Seitenstück zu den Tabaschir genannten Kieselerdeablagerungen in den Knoten des Bambusrohres, welches bekanntlich in China als Heilmittel eine nicht unbedeutende Rolle spielt.

Von Ralph Stockman [4]) und Thiselton Dyer [5]) liegen Notizen über *malaiische Pfeilgifte* vor, die jedoch für Pharmaceuten kein Interesse haben.

Zur *Werthbestimmung von Drogen* hat C. C. Keller [6]) werth-

---

1) Bericht von E. Merck, 1894, Jan.; s. auch Jahresber. 1893, 13. 2) Apoth. Ztg. 1894, 464. 3) ebenda, 464. 4) Pharm. Journ. Transact. 1894, Jan., 13, 561. 5) ebenda, Jan., 20, 582. 6) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1894, No. 5, 6, 7, 12, 13; Referat nach Pharm. Ztg. 1894, 344 u. 361.

volle Beiträge veröffentlicht. Das nach ihm einzuschlagende Verfahren beruht darauf, dass die Droge mit Aether oder einer Mischung von Aether und Chloroform übergossen und durch Zusatz eines Alkali bewirkt wird, dass die Alkaloïde frei werden und in den Aether übergehen. Nach Hinzufügen von Wasser wird ein Theil der Aetherlösung abgegossen, die Alkaloïde werden in angesäuertes Wasser übergeführt, durch Alkalizusatz wiederum in Freiheit gesetzt, in Aether oder Chloroform gelöst und schliesslich durch Verdunsten der Lösung in Substanz erhalten. Die technische Ausführung der Methode ist folgende: Die Droge muss in getrocknetem und zerkleinertem Zustande zur Verwendung gelangen. Das Trocknen soll bei nicht zu hoher Temperatur, am besten über Aetzkalk oder Schwefelsäure erfolgen. Für den Feinheitsgrad genügt Sieb V der Pharmacopoea Helvetica meistens, und nur in selteneren Fällen Sieb VI [1]). Die anzuwendende Menge der Droge darf nicht zu gering bemessen werden, damit nicht Differenzen von wenigen Milligrammen schon ganz erheblich ins Gewicht fallen. Bei alkaloïdreichen Drogen bestimmt man den Gehalt von 10,0, bei alkaloïdarmen von 20,0 g und verwendet daher 12,0 bezw. 25,0 g Droge. Die Extraction wird in einem Medicinglase von 200 bis 300 g Inhalt vorgenommen, damit kräftiges Schütteln der Mischung möglich ist, indem nur auf diese Weise klare Lösungen erhalten werden. Als Extractionsmittel wird entweder reiner Aether oder eine Mischung von 75 bis 80 % Aether mit 25 bis 20 % Chloroform verwendet. Es genügt meistens, die Droge fünf bis 10 Minuten lang mit dem Lösungsmittel zu maceriren und bisweilen umzuschütteln, bevor man das Alkali zusetzt. In seltenen Fällen muss die Droge vorerst entfettet werden, was am besten in einem Extractionsrohre geschieht, aber auch in einem spitzwinkeligen Glastrichter vorgenommen werden kann. Man bringt ein Wattebäuschchen in das Abflussrohr, drückt das Drogenpulver ziemlich fest ein und giebt Aether auf. Man lässt so lange Aether abfliessen, bis einige Tropfen auf einem Uhrglase verdunstet nur noch Spuren von Fett hinterlassen. Gehen neben fettem Oele u. s. w. auch Alkaloïde in den Aether über, was fast immer der Fall ist, so muss diese Lösung für sich mit Säure ausgeschüttelt werden. Als Alkali findet in der Regel Ammoniakflüssigkeit von 10 % Gehalt Verwendung. — Nach Zusatz des Alkali muss sofort während einiger Zeit recht kräftig geschüttelt werden, damit das Drogenpulver gleichmässig durchfeuchtet wird; dann macerirt man unter öfterem Umschütteln während einer halben Stunde. Längere Maceration ist ohne Einfluss auf die Alkaloïdausbeute. Nunmehr

---

1) Sieb V der Schweizerischen Pharmakopöe hat 27 Maschen auf 1 cm, die gleiche Nummer des D. A. B. 26 Maschen; Sieb VI der Schweiz. Pharmakopöe 37 bis 40 Maschen, die gleiche Nummer des D. A.-B. 43 Maschen. Die Bezeichnung der Pulver nach den Sieben ist daher in diesen Fällen eine mit dem D. A.-B. annähernd übereinstimmende.

setzt man eine bestimmte Menge Wasser hinzu, welche je nach der Droge wechselt und durch Versuch ermittelt werden muss. Schüttelt man jetzt während zwei bis drei Minuten die Mischung recht kräftig durch, so ballt sich die Droge zusammen, und der grösste Theil der Aetherlösung kann klar abgegossen werden. Immerhin ist es manchmal nicht ganz leicht, das vorgeschriebene Quantum der Aetherlösung zu erhalten, indem nicht jede Droge sich so prompt abscheidet, wie beispielsweise Ipecacuanha; doch gelingt es stets, wenn man vorerst die Aetherlösung so weit wie möglich abgiesst, die Flasche wieder verschliesst, in horizontaler Lage ganz sanft schüttelt und hierauf einige Zeit ruhig liegen lässt. Das Drogenpulver ballt sich dann zu einem Klumpen, und es kann immer genügend Aetherlösung erhalten werden. In sehr vielen Fällen ist es höchst vortheilhaft, etwas mehr von der Lösung in ein Kölbchen abzugiessen, z. B. 83 g statt 80 g oder 104 g statt 100 g. Man lässt dann das gut verkorkte Kölbchen längere Zeit, d. h. zwei bis drei Stunden lang ruhig stehen, worauf sich ein geringer Bodensatz gebildet haben wird, von welchem man nun erst das bestimmte Quantum der Lösung, 80 oder 100 g in einem Scheidetrichter abgiesst. Je reiner und klarer diese erste Lösung ist, um so leichter und rascher trennen sich beim späteren Ausschütteln die Flüssigkeiten. Die ätherische Lösung enthält ausser den Alkaloïden Fett, Wachs, Harze, Farb- und Riechstoffe u. s. w., wesshalb sie im Scheidetrichter mit verdünnter Säure ausgeschüttelt wird. In der Regel wird 0,5 oder 1 % HCl enthaltende Salzsäure angewendet und zwar 25, 15 und 10 cc, also im Ganzen 50 cc zu drei Ausschüttelungen. Die Alkaloïde zeigen ein etwas verschiedenes Verhalten, die einen gehen sehr leicht, andere etwas schwieriger in Säure über. Dreimalige Ausschüttelung genügt stets. Die sauren wässrigen Lösungen werden wieder in einen Scheidetrichter gebracht (Erwärmung oder Filtration ist meist unnöthig), hier mit Ammoniak alkalisch gemacht und sofort mit einer Mischung von 3 Gew.-Th. Chloroform mit 2 Gew.-Th. Aether oder mit reinem Aether je dreimal ausgeschüttelt. Am besten bringt man zuerst das Lösungsmittel, dann erst das Ammoniak zu der sauren Alkaloïdlösung. Man verwende circa 100 g obiger Mischung oder circa 75 g reinen Aethers. Arbeitet man mit Aether, so muss man einen zweiten Scheidetrichter zu Hülfe nehmen und die saure Flüssigkeit von einem Trichter in den anderen fliessen lassen. Da sich die Flüssigkeiten sehr leicht trennen, so nimmt die Operation nur kurze Zeit in Anspruch. Das Ausschütteln mit reinem Aether hat verschiedene Vorzüge vor demjenigen mit einer Mischung von Chloroform und Aether. Erstens fallen die Alkaloïde meistens reiner, namentlich weniger gefärbt aus, zweitens hinterbleiben sie fast stets krystallisirt und können mit grösster Leichtigkeit vollkommen getrocknet werden, während der Firniss, welcher aus chloroformhaltigen Lösungen zurückbleibt, wie bekannt, nur schwierig völlig chloroformfrei erhalten werden kann. Es können

auch Alkaloïde, welche an und für sich, d. h. wenn sie in krystallisirtem oder in krystallinischem Zustande vorliegen, in Aether schwer löslich oder unlöslich sind, ganz wohl mit Aether ausgeschüttelt werden, indem sie sich leicht lösen, wenn sie im Augenblicke des Freiwerdens auf eine genügende Menge des Lösungsmittels treffen. Allerdings darf dann keine längere Verzögerung in der Ausführung der Analyse eintreten, indem sonst in manchen Fällen bald eine Ausscheidung des Alkaloïds beginnt, welches zum Verlust führen kann. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen werden kurze Zeit stehen gelassen, worauf man sie durch ein kleines mit Aether benetztes Filter giesst und abdestillirt. Zur Destillation benutzt man weithalsige Erlenmeyerkölbchen von 150—200 cc Inhalt mit notirtem Taragewicht. Das Kölbchen wird durch ein weites Glasrohr mit einem aufrecht stehenden gläsernen Schlangenkühler verbunden, welcher den Vortheil besitzt, dass man ihn mit zerstossenem Eise füllen und dann eine grössere Zahl von Destillationen rasch hintereinander ohne jede Schwierigkeit ausführen kann. Besondere Vorsicht ist bei der Destillation deshalb geboten, weil sehr leicht Siedeverzug eintritt, der zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben kann. Man giebt deshalb am besten zuerst nur ca. 30—40 cc der ätherischen Lösung in das Kölbchen, destillirt bis zur Trockne ab; hat sich etwas festes Alkaloïd ausgeschieden, so geht die Destillation der folgenden Portionen ruhig und regelmässig von statten. Der Destillationsrückstand wird zwei bis drei Mal mit kleinen Mengen Aether übergossen, die man im Wasserbade wegkochen lässt; schliesslich entfernt man die Aetherdämpfe durch Einblasen von Luft mittelst eines kleinen Gummigebläses und wiegt die Alkaloïde nach viertelstündigem Trocknen im kochenden Wasserbade. Zur Titration löst man die Alkaloïde in ca. 5—10 cc säurefreiem, absolutem Alkohol, setzt Wasser bis zur eintretenden Trübung zu und titrirt unter Benutzung von Haematoxylin als Indicator mit Zehntel- oder Zwanzigstel-Normalsalzsäure. —

Als Vorzüge seiner Methode führt Keller an, dass sie keine complicirten Apparate erfordert, dass sie sich in wenigen Stunden vollständig zu Ende führen lässt und dass die Alkaloïde in einer Reinheit erhalten werden, wie sie keine andere Methode liefere. Aconitin, Veratrin, Atropin, Strychnin, Brucin u. s. w. sollen farblos oder rein weiss erhalten werden und lösen sich in verdünnten Säuren völlig klar oder mit Hinterlassung eines höchst unbedeutenden Rückstandes. Dieses Resultat ist hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben, dass bei der Darstellung der ersten Alkaloïdlösung Alkohol gänzlich aus dem Spiele bleibt, im Gegensatz zu der sogen. Prolliusmischung. Alkali und Säure wirken nur bei gewöhnlicher Temperatur und nur so kurze Zeit auf die Alkaloïde ein, dass eine Veränderung derselben nicht zu befürchten ist. Die hier gegebene technische Ausführung des Verfahrens dient zur Grundlage bei allen folgenden Angaben im speciellen Theile. Es

erübrigt im Folgenden nur, die Mengenverhältnisse der anzuwendenden Chemikalien anzugeben:

1. Rhizoma Hydrastis. Formel A: Rhiz. Hydrastis (Sieb IV—V) 12,0 g, Aether 120,0 g, Ammoniak 10,0 g, Wasser 15,0 g. Abgiessen 100,0 g. Formel B: Rhiz. Hydrastis (Sieb IV—V) 25,0 g, Aether 125,0 g, Ammoniak 10,0 g, Wasser 30,0 g. Abgiessen 100,0 g. Ausschütteln mit Salzsäure, schliesslich mit Aether oder Chloroformäther. Für die Arzneiwirkung des Hydrastisrhizoms kommt von den drei darin enthaltenen Alkaloïden Berberin, Hydrastin und Canadin nur das Hydrastin in Betracht, während das Berberin physiologisch ziemlich unwirksam zu sein scheint. Die Identitätsreaktionen, welche sowohl das Deutsche Arzneibuch als die Pharm. Helv. Ed. III für Rhiz. Hydrastis und Extr. Hydrastis fluid. angeben, nehmen nur auf den Berberingehalt Rücksicht, geben daher keinen Anhaltspunkt in Bezug auf den arzneilichen Werth der Droge, resp. ihren Hydrastingehalt. Wird die Untersuchung des Hydrastisrhizoms nach der angegebenen Methode ausgeführt, so erhält man das gesammte Hydrastin nach Formel A aus 10,0 g, nach Formel B aus 20,0 g der Droge. Wird mit Chloroformäther ausgeschüttelt, so hinterbleibt das Hydrastin als gelber, sehr schwer zu trocknender Firniss, aus reinem Aether hinterbleibt es als gelblichweisser krystallinischer Rückstand. Trotz der gelblichen Färbung enthält es nur Spuren von Berberin, welches in der Droge zurückbleibt. Keller fand den Hydrastingehalt zu 2,63 % bezw. 2,97 %. Die alkalische Reaction des Hydrastins ist eine so geringe, dass es sich nicht titriren lässt, weder mit Hämatoxylin noch mit Jodeosin als Indicator. Dagegen kann es leicht in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden. Man löst das Rohalkaloïd durch gelindes Erwärmen in 8 cc Alkohol, setzt 4 cc Aether und allmählich 20 cc Wasser hinzu und stellt die Mischung an einen möglichst kühlen Ort (im Sommer in Eis). Nach 24 Stunden hat sich fast alles Hydrastin in ansehnlichen, nur schwach gelblich gefärbten Krystallnadeln abgeschieden. Man giesst die Mutterlauge durch ein kleines Filter und spült Kölbchen und Filter mit 6 cc kaltem Wasser nach, trocknet dann beide bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, giebt die Krystalle vom Filter ins Kölbchen zurück und wiegt. —

2. Semen Sabadillae. Formel: Sem. Sabadillae (Sieb V) 15,0 g, Aether 150,0 g, Ammoniak 10,0 g, Wasser 30,0 g. Abgiessen 100,0 g. Ausschütteln mit Salzsäure, schliesslich mit Aether. Sabadillsamen enthält reichlich fettes Oel, welches jedoch nicht hinderlich ist. Man übergiesse die Droge in einem Glase von 300 cc Inhalt mit dem Aether, macerire während einer Stunde, setze dann das Ammoniak, nach einer weiteren Stunde das Wasser zu. Nach recht kräftigem Schütteln lasse man die Mischung während ein bis zwei Stunden ruhig stehen, worauf sich mit einiger Vorsicht leicht 100,0 g der Alkaloïdlösung klar abgiessen lassen. Die Alkaloïde sind nach zwei- bis dreimaliger Behandlung mit Aether theilweise krystallinisch, sehr schön weiss und in ver-

dünnten Säuren fast farblos und klar löslich. Keller fand 4,25 bis 4,35 % Alkaloïd, während nach den meisten Angaben nur ca. 1—2 % vorhanden sein sollen. Die Sabadillalkaloïde stellen bekanntlich ein Gemenge dar, welches neben Veratrin und Veratridin Sabadillin, Sabatrin und einige nur in sehr geringen Mengen vorkommende Nebenalkaloïde (Merck's Sabadin und Sabadinin) enthält. Ueber die Verhältnisse, in welchen die verschiedenen Alkaloïde gemengt sind, ist nichts bekannt. Die Alkaloïde lassen sich, da sie kräftig alkalisch reagiren und ihre Lösung klar und farblos ist, mit Leichtigkeit titriren. Keller fand für das gereinigte Alkaloïd die Aequivalentzahl 620—630, so dass 1 cc Zehntel-Normalsalzsäure 0,0625 Alkaloïd entspricht. Im Uebrigen verhält sich das Alkaloïd genau wie Veratrin des Handels. —

3. Tubera Aconiti. Formel A: Tub. Aconiti (Sieb V) 12,0 g, Aether 90,0 g, Chloroform 30,0 g, Ammoniak 10,0 g, Wasser 20,0 g. Abgiessen 100,0 g. Formel B: Tub. Aconiti 25,0 g, Aether 100,0 g, Chloroform 25,0 g, Ammoniak 100,0 g, Wasser 30,0 g. Abgiessen 100,0 g. Ausschütteln mit Salzsäure, schliesslich mit Chloroformäther oder besser mit reinem Aether. Nach Formel A erhält man die Alkaloïde aus 10,0 g, nach Formel B aus 20,0 g Tub. Aconiti. Da das Aconitin gegen Säuren wie gegen Alkalien ziemlich empfindlich sein soll, lag es nahe, an Stelle der Salzsäure Weinsäure, statt Ammoniak Natriumbicarbonat anzuwenden, da aber das Alkaloïd nicht den geringsten Unterschied gegenüber dem mit Salzsäure und Ammoniak erhaltenen erkennen liess, ist die angegebene Formel vorzuziehen. Nach Hager enthalten die Aconitknollen 0,6—1,25 % Aconitin; Jürgens erhielt nur 0,2 %. Die Untersuchung von 5 Proben von Tub. Aconiti des Handels ergab 0,87 %, 1,14 %, 1,05 %, 1,23 %, 0,97 % Alkaloïdgehalt. Das Alkaloïd ist sehr rein und stellt einen farblosen Firniss, nach mehrmaliger Behandlung mit Aether eine weisse schaumige, zum Theil krystallinische Masse dar, in welcher Form es direct erhalten wird, wenn man mit reinem Aether ausschüttelt. In Alkohol ist es leicht und vollständig löslich; die fast farblose Lösung wird durch Wasserzusatz milchig getrübt. Die Titration mit Zehntel- oder Zwanzigstel-Normalsalzsäure lässt sich ohne Schwierigkeit vornehmen. Es ist hierbei anzunehmen, dass 1 cc Zehntel-Normalsalzsäure 0,0647 Alkaloïd entspreche. Wenn auch das erhaltene Alkaloïd ein Gemenge darstellt, so besteht es doch ohne Zweifel zum weitaus grössten Theile aus „Aconitin". Die Trennung des reinen krystallisirten Aconitins von den amorphen Basen lässt sich leicht vornehmen. Uebergiesst man das Alkaloïdgemenge, nachdem es 24—48 Stunden gestanden hatte, mit kleinen Mengen kalten Aethers, so gehen die amorphen Basen in Lösung, während das Aconitin als rein weisses krystallinisches Pulver ungelöst zurückbleibt. Wird die Lösung der amorphen Basen verdunstet, der Rückstand wieder mit Aether behandelt, so hinterbleibt neuerdings ein Theil in krystallinischer Form. Auf diese Weise wurden aus 0,282 g Rohalkaloïd 0,239 g krystallisirtes Aconitin und 0,043 g

amorphe Base erhalten. Das erstere stellt unter dem Mikroskope farblose rhombische Tafeln dar, welche im polarisirten Lichte sich als doppelbrechend erweisen und prächtige Inferenzfarben zeigen. Während die Darstellung reinen krystallisirten Aconitins sonst ungewöhnliche Schwierigkeiten darbot, ist jetzt die Möglichkeit geboten, dass sich jeder Apotheker seinen Bedarf an Aconitinum purum cristallisatum auf einfache Weise selbst darstellen kann. Löst man das Rohalkaloïd in ca. 10 cc Alkohol, setzt Wasser bis zur Trübung zu, die man durch Hinzufügen von wenig Alkohol wieder aufhebt, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten Aconitin in farblosen prismatischen Nadeln aus. Die Ausbeute an krystallisirtem Aconitin ist aber wesentlich geringer, indem das Alkaloïd während der langen Zeitdauer, welche das Verdunsten der Lösung erfordert, eine theilweise Zersetzung zu erfahren scheint. Wird eine kleine Menge des Rohalkaloïds mit officineller Phosphorsäure übergossen und die Lösung im Wasserbade eingedampft, so tritt eine blassrosarothe, in's Violette spielende Färbung ein. Das reine krystallisirte Aconitin zeigt, wenn es in gleicher Weise behandelt wird, keine oder doch nur eine äusserst schwache, mehr gelbliche Färbung. Werden die amorphen, in Aether leicht löslichen oder beim Krystallisiren aus Alkohol in der Mutterlauge verbleibenden Basen mit Phosphorsäure eingedampft, so tritt eine intensive braunviolette Färbung auf. Ebenso verschieden ist das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Das Rohalkaloïd giebt eine blassgelbe Lösung, das reine Aconitin löst sich farblos, die amorphen Basen lösen sich orangegelb und die Farbe der Lösung geht allmählich durch Rothbraun in Violettroth über. Hierdurch wird neuerdings die Thatsache bestätigt, dass die sogenannten Aconitinreactionen dem reinen krystallisirten Alkaloïde nicht zukommen.

4. Folia Aconiti. Formel: Fol. Aconiti (Sieb V) 25,0 g, Aether 100,0 g, Chloroform 25,0 g, Ammoniak 10,0 g, Wasser 50,0 g, Abgiessen 100,0 g, Ausschütteln mit Salzsäure, schliesslich mit Chloroformäther. Man giesse ca. 105,0 g der stark grün gefärbten Lösung ab, lasse einige Stunden absitzen und bringe dann 100,0 g in den Scheidetrichter. Das Alkaloïd wird als schwachgelblicher Firniss erhalten. Aus einem käuflichen Pulv. Fol. Aconiti von sehr schönem Aussehen erhielt Keller nur 0,18 bis 0,20 Alkaloïd. Schweizerische Folia Aconiti zeigten einen Alkaloïdgehalt von 0,21 %. Das Alkaloid der Blätter scheint von demjenigen der Knollen verschieden zu sein; wenigstens deutet der Umstand darauf hin, dass es zur Neutralisation wesentlich weniger Normalsäure bedarf als das Alkaloïd der Knollen. Das Aequivalentgewicht des letzteren stellt sich auf 645 bis 647; dasjenige des Alkaloïds aus Blättern berechnet sich auf 440—450. Die Differenz ist eine so auffallende, dass sie kaum eine zufällige sein kann, wenn auch die kleinen Mengen des Alkaloïds, mit welchen man zu arbeiten gezwungen ist, genaue Bestimmungen erschweren. Jedenfalls würde es sich lohnen, diese Beobachtung näher zu ver-

folgen. Die Titration bietet übrigens keine Schwierigkeiten; nur wird man zweckmässig eine concentrirte Alkaloïdlösung und Zwanzigstel-Normalsalzsäure in Anwendung bringen. Gegen Phosphorsäure und concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Alkaloïd aus den Blättern wie das rohe Alkaloïd aus den Aconitknollen.

5. Radix Belladonnae. Formel: Rad. Belladonnae (Sieb V) 12,0 g, Aether 90,0 g, Chloroform 20,0 g, Ammoniak 10,0 g, Wasser 15,0 g, Abgiessen 100,0 g, Ausschütteln mit Salzsäure, schliesslich mit Chloroformäther. Das Atropin wird in sehr reinem Zustande erhalten. Es bildet einen fast farblosen Firniss, der nach wiederholter Behandlung mit Aether theilweise krystallinisch wird. In Alkohol löst er sich fast farblos, die Reaction der mit Wasser verdünnten Lösung ist eine sehr kräftig alkalische, so dass bei der Titration mit Zehntel- oder Zwanzigstel-Normalsalzsäure der Endpunkt ohne Schwierigkeit zu erkennen ist. 1 cc Zehntel-Normalsäure entspricht 0,0289 Atropin. Die Resultate der Wägung stimmen mit der Titration sehr gut überein. Keller fand den Atropingehalt einer Belladonnawurzel zu 0,66—0,67 %.

6. Folia Belladonnae. Formel: Fol. Belladonnae (Sieb V) 25,0 g, Aether 100,0 g, Chloroform 25,0 g, Ammoniak 10,0 g, Wasser 40—50,0 g, Abgiessen 100,0 g, Ausschütteln mit Salzsäure, schliesslich mit Chloroformäther. Das Atropin aus Belladonnablättern verhält sich wie das Alkaloïd aus der Wurzel. Keller bestimmte den Gehalt zu 0,38—0,40 %, also immerhin wesentlich niedriger als denjenigen der Wurzel, so dass letztere für die arzneiliche Verwendung vorzuziehen sein dürfte.

7. Secale cornutum. Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes bringt man 25,0 g trocknes Mutterkornpulver (Sieb IV der Ph. Helv. Ed. III oder Sieb V des D. A.-B.) in einen kleinen Percolator (sog. Extractionsrohr), drückt es leicht ein, bedeckt es mit einem Wattebäuschchen und extrahirt mit Petroläther, bis einige Tropfen des Percolates beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand hinterlassen. Man lässt den Petroläther abfliessen und trocknet das Drogenpulver bei gelinder Wärme völlig aus; dann bringt man es in ein tarirtes, trocknes Medicinglas von 250 cc Inhalt, übergiesst es mit 100,0 g Aether und giebt nach ca. 10 Minuten eine Magnesiamilch hinzu, welche man durch Anschütteln von 1,0 g gebrannter Magnesia mit 20 cc Wasser in einem Reagenscylinder bereitet hat. Die Mischung wird sofort anhaltend und kräftig umgeschüttelt, worauf sich das Mutterkorn zusammenballt und die Lösung klar wird. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfters wiederholt, worauf man 80,0 g der ätherischen Lösung abgiesst. Sollte es nicht möglich sein, diese Menge zu erhalten, so begnügt man sich mit 72,0 oder 76,0 g der Lösung und berechnet das Resultat durch einfache Division; je 4,0 g entsprechen 1,0 g Mutterkorn. Wenn die Lösung nicht genügend klar sein sollte, was jedoch selten der Fall ist, so lässt man sie einige Stunden ruhig stehen; es setzt sich etwas höchst

feines Mutterkornpulver ab, von welchem man die Lösung sorgfältig in einen Scheidetrichter decantirt. Hier schüttelt man drei Mal mit verdünnter Salzsäure (0,5 % HCl) aus, nämlich mit 25, 15 und mit 10 cc. Vorsichtshalber schüttelt man, da das Alkaloïd dem Aether etwas schwierig zu entziehen ist, noch ein viertes Mal mit 10 cc der verdünnten Salzsäure, lässt hiervon eine kleine Menge abfliessen und prüft mit Mayer'schem Reagens; tritt noch Trübung ein, so muss nochmals ausgeschüttelt werden. Die saure, wässrige Lösung ist gewöhnlich durch weissliche Flöckchen getrübt; eine leichte Trübung ist für das weitere Verfahren ohne wesentlichen Nachtheil; eine stärkere Trübung lässt sich mittelst Filtration durch ein kleines benetztes Filter grösstentheils beseitigen; nöthigenfalls schüttelt man die Flüssigkeit mit einer Messerspitze voll Talkpulver, das man vorher mit Salzsäure behandelt und wieder ausgewaschen hat, filtrirt und wäscht mit wenig Wasser nach. Die saure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Aether und überschüssigem Ammoniak geschüttelt, wobei das Alkaloïd in den Aether übergeht. Man wiederholt das Ausschütteln noch zwei Mal mit etwas geringeren Mengen Aether, vereinigt die ätherischen Lösungen, filtrirt, um Tröpfchen wässeriger Flüssigkeit zu entfernen, und destillirt aus einem genau tarirten Kölbchen im Wasserbade ab. Den Rückstand behandelt man zwei Mal mit etwas Aether, den man wegkochen lässt, trocknet bis zum constanten Gewichte und wägt. Zum Ausschütteln des Mutterkornalkaloïdes ist reiner Aether anderen Lösungsmitteln vorzuziehen, da die Trennung der Flüssigkeiten am schnellsten erfolgt und das Alkaloïd am reinsten erhalten wird. Das beste Lösungsmittel ist zwar Chloroform, jedoch wegen sehr starker Emulsionsbildung zum Ausschütteln ungeeignet. Eine Mischung von Chloroform mit Aether könnte Verwendung finden; die Alkaloïdausbeute ist dann höher als bei Anwendung von reinem Aether; jedoch ist das Plus auf Verunreinigungen durch Farbstoff u. s. w. zurückzuführen. Essigäther, nach Kobert ein gutes Lösungsmittel für Cornutin, ist zum Ausschütteln nicht zu empfehlen: erstens ist es schwer, der wässerigen Lösung alles Alkaloïd zu entziehen, offenbar, weil sie selbst reichlich Essigäther aufnimmt; zweitens ist das Abdestilliren des Essigäthers mit Schwierigkeiten verbunden, und endlich wird das Alkaloïd nicht so rein erhalten wie mit Aether; es enthält namentlich immer etwas Chlorammonium beigemengt, das dann beim Lösen des Alkaloïdes in absolutem Alkohol ungelöst zurückbleibt. Nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellt, erhält man das Mutterkornalkaloïd weiss oder nur wenig gelblich gefärbt und in deutlich krystallinischer Form. Da sich in der Litteratur mehrfach die Angabe findet, dass auch Petroläther dem Mutterkorn nebst dem fetten Oele Alkaloïde entziehe, wurde die Alkaloïdbestimmung anfänglich in der Weise ausgeführt, dass die Droge mit Aether extrahirt und diese Lösung für sich mit verdünnter Säure ausgeschüttelt, im Uebrigen aber, wie oben beschrieben, verfahren wurde. Nach-

dem jedoch festgestellt war, dass sowohl das Alkaloïd selbst als seine Salze in Petroläther vollständig unlöslich sind, dass ferner beim Entfetten des Mutterkornes mit diesem Lösungsmittel höchstens ganz geringe Spuren des Alkaloïdes in Lösung gehen, wurde der oben beschriebenen einfacheren Methode der Vorzug gegeben. Die Resultate der beiden Verfahren stimmten übrigens vollkommen überein. — Nach Keller's Ansicht existirt nur ein Mutterkornalkaloïd, und das Ergotinin von Tanret sowie das Cornutin von Kobert hält derselbe für ein und dieselbe Substanz. Das Pikrosklerotin Dragendorff's und Blumberg's seien ohne allen Zweifel identisch mit dem Mutterkornalkaloïde, welches auf die angegebene Weise erhalten wird, resp. mit einem theilweise zersetzten Producte. Abgesehen davon, dass schon die Darstellungsweise darauf hindeutet, geht aus den Angaben Blumberg's deutlich hervor, dass sich das Pikrosklerotin von dem Ergotinin Tanret's wesentlich nur dadurch unterscheidet, dass es stark bitter schmeckt, während letzterem nur ein schwach bitterer Geschmack zukommt. Wird eine angesäuerte alkoholische Lösung des Mutterkornalkaloïdes, die kaum bitter schmeckt, im Wasserbade verdunstet, so tritt eine theilweise Zersetzung unter Ausscheidung dunkler, harziger Massen ein. Nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, so enthält die Lösung zwar noch unzersetztes, stark giftig wirkendes Alkaloïd, schmeckt aber zugleich ziemlich stark bitter. Dies ist das Pikrosklerotin Dragendorff's, Podwyssotzki's und Blumberg's, dessen Reindarstellung übrigens keinem der genannten Autoren gelungen ist. Auch das Cornutin Kobert's ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden, wesshalb dieser nur spärliche Angaben über diesen Körper macht und namentlich nicht angiebt, wie er sich in chemischer Hinsicht von dem Ergotinin Tanret's unterscheiden lassen soll. Die ganze Differenz beruht auf der Darstellungsweise der beiden Alkaloïde. Schüttelt man eine schwach saure (oder alkalische) wässerige Lösung, welche Ergotinin und Cornutin enthält, mit Aether aus, so soll nur das erstere in Lösung gehen; der von Ergotinin freien Lösung soll dann nach Kobert das Cornutin durch Schütteln mit Essigäther oder Chloroform entzogen werden können. Dieser Angabe kann Keller auf Grund vielfacher Versuche nicht beistimmen. Einer sauren Lösung des Mutterkornalkaloïdes kann durch Aether nur sehr wenig Alkaloïd entzogen werden, aus einer alkalischen dagegen kann alles Alkaloïd in Aether übergeführt werden, wenn man das Ausschütteln oft genug wiederholt. Enthält die Lösung nur wenig Alkaloïd, so hat es keine Schwierigkeit, sie durch Schütteln mit Aether so vollständig alkaloïdfrei zu erhalten, dass sie nach dem Ansäuern mit HCl durch Mayer'sches Reagens auch nicht einmal opalisirend getrübt wird. Anders verhält es sich, wenn reichlichere Mengen des Alkaloïdes vorhanden sind, wie beispielsweise in Lösungen, die durch Verarbeiten von grösseren Quantitäten Mutterkorn erhalten werden. Solche Lösungen vollständig mittelst Aether auszuschütteln, ist wegen der relativen Schwerlöslichkeit

des Alkaloïdes in diesem Menstruum sehr schwierig. Hat man dreimal mit Aether extrahirt, so kann die Lösung immer noch reichlich Alkaloïd enthalten, welches dann in Essigäther oder Chloroform übergeführt werden kann. Wird eine concentrirte Lösung des Alkaloïdes in wenig Essigäther in viel wasserfreien Aether gegossen, so scheidet sich ein Theil des Alkaloïdes aus. Kobert benutzte dieses Verhalten, um das Cornutin von den letzten Spuren Ergotinin zu befreien. Es ist jedoch Thatsache, dass alle diese verschiedenen Alkaloïdportionen, die durch Aether wie die durch Essigäther oder Chloroform ausgeschüttelten, die durch Aether aus der Lösung in Essigäther gefällte wie die in den Aether übergegangene, sich vollständig gleich verhalten und die nämlichen höchst charakteristischen Reactionen zeigen. Das Alkaloïd besitzt folgende bemerkenswerthe Eigenschaften: Es ist, einmal in krystallinischen Zustand übergegangen, in Aether ziemlich schwer löslich, leicht löslich dagegen in Chloroform und Alkohol. In Wasser ist es unlöslich und fällt daher aus der alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz aus. Ebenso ist es in Petroläther vollständig unlöslich und kann aus seiner Lösung in Aether durch Zufügen von Petroläther in weissen Flocken gefällt werden. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt eine starke bläulich-violette Fluorescenz, welche namentlich nach dem Ansäuern deutlich hervortritt. Am besten nimmt man diese Erscheinung, welche lebhaft an die Fluorescenz von sauren wässerigen Chininlösungen erinnert, wahr, wenn man einen Reagenscylinder zu zwei Drittel mit der Alkaloïdlösung füllt, das obere Drittel mit der Hand umschliesst und nun von oben auf die Flüssigkeit blickt. Ergotininlösungen sollen sich an der Luft grün und roth färben; ein solcher Farbenwechsel wurde von Keller nie beobachtet, vielmehr blieben die Lösungen auch bei wochenlangem Stehen unverändert farblos, und die Fluorescenz zeigte sich anhaltend mit der gleichen Intensität. Die alkoholische, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzte Alkaloïdlösung zeigt nur leicht bitteren Geschmack und reagirt schwach aber deutlich alkalisch. Mit Säuren verbindet sich das Alkaloïd zu neutralen Salzen, welche leicht auf folgende Weise erhalten werden können. Man löst das Alkaloïd in etwas Chloroform, verdünnt mit Aether und setzt nun eine ätherische Lösung einer Säure zu, worauf die in Aether unlöslichen Salze sofort ausfallen, auf einem Filter gesammelt, durch Waschen mit Aether von überschüssiger Säure befreit und getrocknet werden können. Helles Tageslicht ist hierbei möglichst zu vermeiden, da die Salze ziemlich lichtempfindlich sind, dagegen sind sie nicht kygroskopisch. Hergestellt wurden auf die angegebene Art das Hydrochlorid, das Tartrat und das Citrat des Alkaloïdes, alles weisse Pulver, von welchen das Hydrochlorid deutlich krystallinisch erhalten wurde. Die neutralen Salze sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwer löslich dagegen in verdünnten Säuren, so dass eine nicht zu verdünnte Lösung des Hydrochlorides auf Zusatz von Salzsäure sofort ge-

trübt und gefällt wird. Das gleiche Verhalten wurde für das Acetat und das Citrat constatirt. Aus der neutralen oder schwach sauren Lösung kann das Alkaloïd durch Chloroform ausgeschüttelt werden, am leichtesten, wenn die Lösung und das Chloroform auf 50° erwärmt werden. Dagegen giebt die saure Lösung an Aether nur sehr wenig Alkaloïd ab. Die wässerige Lösung des Hydrochlorides 1:1000 wird gefällt durch Ammoniak, Kalium-, Natrium- und Baryumhydroxyd; das Alkaloïd löst sich leicht im Ueberschusse der drei letztgenannten Agentien, nicht aber in überschüssigem Ammoniak. Die gleiche neutrale oder schwach saure Alkaloïdlösung (1:1000) wird durch alle bekannten Alkaloïdreagentien gefällt, so durch Platin- und Goldchlorid, Kaliumdichromat, Jodjodkalium, Bromwasser, Ferro- und Ferricyankalium, Tannin, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Jodkalium und Quecksilberchlorid. Die Angabe Kobert's, dass Cornutin aus durch Barythydrat alkalisch gemachter Lösung durch Sublimat gefällt werde, konnte nicht bestätigt werden, da Quecksilberchlorid durch Baryumhydroxyd ohnehin zersetzt und gefällt wird. Die Alkaloïdlösung 1:5000 wird sofort oder nach einiger Zeit gefällt durch Pikrinsäure, Jodjodkalium, Bromwasser, Gerbsäure und Ferricyankalium. Kaliumquecksilberjodid (Mayer'sches Reagens) bewirkt noch Fällung in einer Lösung 1:10000; wird die Lösung bis zum Verhältniss 1:20000 verdünnt, so tritt auf Zusatz von Mayer'schem Reagens noch starke Opalescenz ein. Eine schöne und prägnante Farbenreaction giebt das Mutterkornalkaloïd mit concentrirter Schwefelsäure. Uebergiesst man einige Milligramme des Alkaloïdes auf einem Uhrschälchen, das man auf eine weisse Unterlage stellt, mit ca. 1 cc der Säure, so färbt es sich gelb bis bräunlich und löst sich mit gelblicher Farbe, die um so heller ist, in je reinerem Zustande sich das Alkaloïd befindet. Die Lösung nimmt nach einigen Stunden eine sehr schöne violettblaue Färbung an. Am reinsten und raschesten erhält man die Färbung, welche sehr beständig ist und erst nach mehreren Tagen verblasst, wenn man recht wenig Alkaloïd verwendet; nimmt man mehr davon, so dauert es viel länger, bis die Farbenreaction eintritt, und die Flüssigkeit trübt sich durch ausgeschiedene Flöckchen. Diese Reaction ist schon länger bekannt und von Tanret für das Ergotinin, von Blumberg für das Pikrosklerotin, nicht aber von Kobert für das Cornutin angegeben worden; doch giebt auch letzteres diese charakteristische Färbung, was entschieden für die Identität der drei genannten Körper spricht. Wird das krystallinische Rohalkaloïd, wie es bei der Werthbestimmung des Mutterkornes erhalten wird, wiederholt mit kaltem Aether behandelt, so hinterbleibt ein schwerlöslicher Rückstand, der nach Kobert's Ansicht aus Cornutin bestehen müsste; gerade dieser giebt die erwähnte Reaction besonders rein und schön. Die Lösung des Alkaloïdes in concentrirter Schwefelsäure gibt mit den gebräuchlichsten Oxydationsmitteln, wie Kaliumdichromat, Kaliumnitrat,

Kaliumpermanganat und Ferricyankalium keine auffallende Färbung, wohl aber tritt auf Zusatz von Eisenchlorid eine prächtige, ebenso charakteristische als empfindliche Farbenreaction ein. Man löst eine kleine Menge des Alkaloïdes in concentrirter Schwefelsäure und bringt ein Tröpfchen Eisenchloridlösung (so viel als an einem Glasstäbchen hängen bleibt) hinzu; beim Umrühren nimmt die Lösung eine intensiv orangerothe Färbung an, welche bald in ein tieferes Roth übergeht, während sich die Randzone der Flüssigkeit bläulich bis bläulichgrün färbt. Der weitere Verlauf der Reaction ist verschieden, je nach der Menge des verwendeten Alkaloïdes. Am schönsten treten die Farbenerscheinungen auf, wenn recht wenig (ca. 2—3 mg) des Alkaloïdes gelöst wird; die prächtig rothe Färbung hält dann länger an und zeigt einen violetten Schimmer; die Randzone geht in ein zartes Blau über, dann färbt sich die Lösung violett, schliesslich violettgrau, unter Trübung durch ausgeschiedene Flöckchen. Nimmt man mehr Alkaloïd, ca. 5 mg, so geht die rothe Färbung rasch in Braunroth über; die Randzone färbt sich mehr bläulichgrün; dann nimmt die ganze Flüssigkeit eine schmutziggrüne Farbe an, während oft ein schmaler, schön rosarother Saum auftritt; endlich stellt sich neben starker Trübung eine schmutzig graubraune Färbung ein. Die prächtig orangerothe Farbe und die bläuliche bis bläulichgrüne Randzone sind stets zu beobachten und für das Mutterkornalkaloïd in hohem Grade charakteristisch. Gehe u. Cie. stellen schon seit längerer Zeit Cornutin und Ergotinin nach den Angaben Kobert's dar, welcher die energische, ungemein active Wirkung des Gehe'schen Cornutins besonders hervorhebt. Das Gehe-sche „Cornutinum hydrochloricum Koberti" stellt dunkelbraune, etwas hygroskopische Blättchen dar, welche sich in Wasser mit brauner Farbe lösen. Das Gehe'sche „Ergotininum amorphum" ist ein röthlichweisses Pulver, welches sich in Chloroform leicht und vollständig auflöst. Eine Probe des letzteren Präparates wurde auf die oben angegebene Weise in das neutrale Hydrochlorid übergeführt. Diese beiden Salze, das Cornutinum hydrochloricum und das Ergotininum hydrochloricum, verhielten sich nun ganz genau wie Keller's Mutterkornalkaloïd, d. h. eine verdünnte, angesäuerte, alkoholische Lösung fluorescirt deutlich violettblau, die concentrirte wässerige Lösung wird durch Salzsäure gefällt, mit concentrirter Schwefelsäure geben sie die violettblaue, mit Schwefelsäure und Eisenchlorid die beschriebene orangerothe Färbung. Die Uebereinstimmung ist derart, dass man sie sich nicht vollkommener denken kann. H. von Wyss fand, dass das Keller'sche Alkaloïd die specifischen Wirkungen besass, welche Kobert seinem Cornutin zuschreibt. Die Untersuchung von sechs verschiedenen Handelssorten von Secale cornutum ergab 0,095 %, 0,130 %, 0,157 %, 0,205 %, 0,245 %, 0,225 %. Die russische Droge erwies sich als die alkaloïdreichste und allen anderen überlegene. Ganz auffallend ist der geringe Gehalt des sorgfältig gesammelten schweizerischen Mutterkorns, welches, da es sicher

frisch geerntet war, nach den bisherigen Anschauungen allen anderen hätte vorgezogen werden müssen. Das Alkaloïd aus allen diesen Mutterkornproben verhielt sich übereinstimmend, wie oben geschildert worden ist; einzig dasjenige aus spanischem Secale cornutum, das stets etwas weniger rein erhalten wurde als aus den anderen Handelssorten, nahm beim Uebergiessen mit Schwefelsäure vorübergehend grünliche Färbung an, zeigte im Uebrigen aber genau übereinstimmende Eigenschaften. Das beweist, wie nothwendig und wichtig auch bei dieser Droge eine Werthbestimmung auf chemischem Wege ist. Es musste nun von besonderem Interesse sein, ein altes, verlegenes Mutterkorn auf seinen Alkaloïdgehalt zu prüfen. Hierzu stand ein Pulvis Secalis cornuti zu Gebote, welches, von unbestimmbarer Provenienz, mindestens zwei Jahre in gepulvertem Zustande und ohne besondere Vorsichtsmaassregeln aufbewahrt worden ist. Beim Entfetten mit Aether zeigte das Percolat eine auffallend dunkelbraune Färbung und das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Fett nahm eine ziemlich feste, butterähnliche Consistenz an. Auf dieses Verhalten machte Koster schon 1885 aufmerksam und betonte, dass man altes Mutterkorn von frischem schon durch die Farbe des Aetherauszuges unterscheiden könne, welche bei ersterem dunkelbraun, bei letzterem hell weingelb sei. Der Koster'sche Vorschlag scheint aber nicht die verdiente Beachtung gefunden zu haben. Die weitere Untersuchung ergab das höchst überraschende Endresultat, dass dieses alte Mutterkorn immer noch 0,165 % Alkaloïd enthielt. Das Alkaloïd war wenig gelblich gefärbt, krystallinisch, in Chloroform und Alkohol leicht mit gelblicher Farbe löslich. In allen Eigenschaften stimmte es mit dem aus frischem Mutterkorn erhaltenen Alkaloïde überein, nur in einem Punkte liess sich ein abweichendes Verhalten constatiren. Wurden einige Milligramme des Alkaloides mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so nahm es eine schön grüne Farbe an, welche jedoch sofort in ein dunkles Blaugrün bis Indigoblau überging, indem sich gleichzeitig eine Trübung einstellte. Nach einer Stunde nahm die Mischung eine tief moosgrüne Färbung an, welche nach und nach in Hellgelb und schliesslich in ein beständiges Violettblau überging. Letztere Färbung trat (wie bei dem Alkaloïde aus frischem Mutterkorn) bei Anwendung von wenig Alkaloïd schon nach einigen Stunden, in concentrirteren Lösungen erst nach Tagen ein. Gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid verhielt sich das Alkaloïd wie dasjenige aus Mutterkorn letzter Ernte; ebenso wurde die wässerige Lösung des Hydrochlorids durch Salzsäure gefällt, und die verdünnte alkoholische Lösung zeigte die mehrfach erwähnte Fluorescenz. —

Die Resultate der Untersuchungen Keller's über das Mutterkorn lassen sich in Folgendem zusammenfassen: 1. Das Mutterkorn enthält als wirksamen Bestandtheil nur ein Alkaloïd. Pikrosklerotin, Ergotinin und Cornutin sind identisch. 2. Das Mutterkornalkaloïd ist keineswegs ein so leicht zersetzlicher und unbe-

ständiger Körper, wie bisher angenommen worden ist. Im unzerkleinerten und richtig aufbewahrten Mutterkorn bleibt es mindestens ein Jahr lang unverändert erhalten. 3. Schon das frische Mutterkorn enthält das Alkaloïd in sehr wechselnder Menge, so dass eine Gehaltsbestimmung wünschenswerth und nothwendig ist. Bei Aufstellung dieser Thesen befindet sich Keller zum Theil im Widerspruch mit Kobert. Die Kobert'sche Benennung des Mutterkornalkaloïdes „Cornutin“ möchte Keller aus praktischen Gründen beibehalten, weil sie den wirksamen Bestandtheil des Secale cornutum bezeichnet und sich in ärztlichen und pharmaceutischen Kreisen bereits eingelebt hat.

Keller[1]) verabsäumt nicht, besonders darauf hinzuweisen, wie wichtig es zur Erlangung richtiger Resultate ist, beim Erschöpfen der Drogen mit richtig construirten Apparaten zu arbeiten. Er empfiehlt aufs Wärmste die gläsernen Percolatoren, welche nach seinen Angaben, die sich hauptsächlich auf die Anschauungen eines erfahrenen amerikanischen Practikers, Diehl in Louisville, stützen, von der Firma von Poncet Glashüttenwerke in Berlin hergestellt werden. Diese Apparate sind einfach, billig und sehr bequem in der Handhabung und erfüllen ihren Zweck, wie vergleichende Versuche von M. C. Traub in Basel bewiesen haben, aufs beste. Dieselben können zudem in fünf verschiedenen Grössen von 250,0 g bis 4 kg Inhalt bezogen werden. Ein grosser Vortheil derselben ist die in sehr bequemer und ergiebiger Weise zu bewirkende Regelung der Ablaufgeschwindigkeit des Percolats und die Selbstregelung des Zulaufes des Extractionsmittels.

Schwickerath brachte vor Kurzem zur *Alkaloïdbestimmung von Drogen* und galenischen Präparaten an Stelle des Aethers zur Extraction der Alkaloïde eine Mischung von Petroläther und Chloroform im Verhältnisse 2 : 1 in Vorschlag, welche nicht nur durch den geringeren Kostenpreis den Vorzug verdient, sondern auch dadurch, dass mit dieser Mischung ein vollkommen reines Alkaloïd erhalten wird. Auch in der Prollius-Mischung hat Karl Schwickerath[2]) nun den Aether durch Petroläther-Chloroform zu ersetzen gesucht. In der Prollius-Mischung soll der Alkohol dazu dienen, die trocknen Pflanzenzellen zu durchfeuchten, um dieselben so für den Aether besser durchdringbar zu machen. Da nun Alkohol mit Petroläther-Chloroform nicht mischbar ist, die Alkaloïde aber in Alkohol löslich sind, so konnte aus leicht verständlichen Gründen in diesem Falle von einer Anwendung des Alkohols als Befeuchtungsmittel nicht die Rede sein. Es sind jedoch die meisten Alkaloïde in Wasser schwer löslich oder nahezu unlöslich, und da andererseits Petroläther-Chloroform mit Wasser nicht mischbar ist, so war gegen eine wässerige Durchfeuchtung der Droge nichts einzuwenden. Inzwischen ist dieser Weg auch von C. C. Keller in Zürich eingeschlagen worden (s. oben). S. hat

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 401 mit Abbildung des Percolators.
2) Amer. Pharm. Rundsch. 1894, No. 6.

auf diese Weise gute Resultate erzielt, ebenso wie auf dem von ihm früher angegebenen Wege (Amer. Pharm. Rundsch. 1893, S. 282 u. 1894, S. 57). Eine Ausnahme davon machen Folia Hyoscyami und Folia Stramonii. Wegen der verhältnissmässig leichten Löslichkeit des Hyoscyamins in Wasser erhält man hierbei, wie vorauszusehen, zu niedrige Resultate; für diese beiden Drogen ist sonach nach Schwickerath die Prollius'sche Mischung auch fernerhin in Verwendung zu bringen. Der zur Werthbestimmung einer Droge einzuschlagende Weg wäre im Allgemeinen folgender:

Zunächst wird die Droge mit einer genügenden Menge Wassers durchfeuchtet, hierauf eine bestimmte Menge Petroläther-Chloroform und Ammoniak zugegeben und diese Mischung für einige Stunden kräftig durchschüttelt. Die Alkaloïde gehen in das Petroläther-Chloroform in Lösung; man filtrirt durch Baumwolle einen bestimmten Theil dieser Lösung ab, giebt diesen in eine flache Glasschale, in welche man zuvor 10 cc verdünnte Säure gegeben hat, und verdunstet hierauf Petroläther und Chloroform bei mässiger Wärme mit Hülfe eines Luftstromes. Chlorophyll, Harz, Wachs etc. werden hierbei auf der Oberfläche der sauren Lösung abgeschieden; die an der Gefässwand haftenden harz- und wachsartigen Rückstände arbeitet man mittelst eines kleinen Spatels oder Glasstabes mit der verdünnten Säure gründlich durch und filtrirt hierauf durch Papier entweder in den Perforator, wenn man sich der Perforirmethode, oder in einem Scheidetrichter, wenn man sich der Ausschüttelungsmethode bedienen will. Filter sowohl als Glasschale sind mit kleinen Mengen Wassers nachzuwaschen. Die auf diese Weise erzielte saure Alkaloïdlösung ist von solcher Reinheit, dass ein Waschen derselben mit Petroläther in den meisten Fällen überflüssig wird, und die Alkaloïde direct mit Petroläther-Chloroform extrahirt werden können. Bei einigen Alkaloïden, z. B. den Chinaalkaloïden, Hydrastin u. s. w., kann es sich ereignen, dass gegen Ende der Perforation wenn die Alkaloïdlösung zu concentrirt war, die Alkaloïde auskristallisiren, wodurch die Extraction derselben bedeutend erschwert wird. In diesem Falle fügt man von Neuem Salzsäure bis zur sauren Reaction zu, rührt mit dem Trichterrohre um, bis alles Alkaloïd in Lösung übergegangen ist, und fällt darauf mit Alkali die Alkaloïde wieder aus. — Zur Werthbestimmung von Fruct. Conii hat Schwickerath den Vorschlag Liljenström's (s. unter Extracte) befolgt, indem er 10 cc Zwanzigstel-Normalschwefelsäure gleich zu Beginn der Perforation in das Kölbchen gab. In diesem Falle ist es richtiger, statt des Aethers Benzin zur Extraction des Alkaloïdes in Anwendung zu bringen. Sowohl in der Droge, als auch im Extr. Conii ist das Vorhandensein von Ammoniumverbindungen sehr wahrscheinlich; die zur Abscheidung des Alkaloïdes zugesetzte Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung würde alsdann nicht nur Coniin, sondern auch Ammoniak in Freiheit setzen, welches von dem mit Wasser gesättigten Aether ins Kölbchen herübergenommen würde und so ein höheres Resulat veranlassen würde. Bei Verwendung von Benzin dürfte diese Fehlerquelle wohl beseitigt sein. Die oben für die Drogen gegebenen Methoden eignen sich natürlich in derselben Weise für die Fluid- und festen Extracte. An Stelle des gegebenen Gewichtes der Droge ist die entsprechende Anzahl Cubikcentimeter Fluidextract und etwa der fünfte Theil an Gewicht von festem Extract zu nehmen. Letzteres ist in verdünntem Alkohol zu lösen und wird hierauf, gleich dem Fluidextract mit einer möglichst geringen Menge reinen Sägemehls bei mässiger Wärme zur Trockne gebracht. Das so erhaltene trockne Gemisch wird alsdann mit einer genügenden Menge Wassers angefeuchtet und wie die entsprechende Droge weiter behandelt.

Die obige Aeusserung, der Alkohol in der Prollius'schen Mischung diene dazu, die trockene Pflanzenzelle zu erweichen, ist

wie Pr.[1]) ausführt, dahin zu verständlichen, dass ohne den Alkohol eine Lösung von Morphin, Strychnin, Cinchonin nicht erfolgt, da reiner Aether dieselben nicht aufnimmt, sondern erst durch jenen Zusatz. Daneben nimmt die Aether-Weingeist-Ammoniakmischung nur sehr wenig färbende Extractiv- und harzige Stoffe auf, so dass sie in der That ein sehr sauberes, raschwirkendes Lösungsmittel ist, womit indessen keineswegs gesagt sein soll, dass die von Schwickerath empfohlenen Mischungen den Vorzug nicht verdienen. Bei der Prüfung des Opiums in Form der Tinctur durch Ausschütteln mit Aether-Weingeist-Ammoniak entsteht ein Fehler, indem ein Theil Morphin sowohl in der oben als in der unten stehenden Flüssigkeit durch den Weingeist gelöst bleibt, aber dieser Fehler ist bei je gleicher Bearbeitung je gleich gross und kann nach einem einmal angestellten vergleichenden Versuche richtig in Anrechnung gebracht werden. Dann ist diese Prüfung äusserst sauber und leicht. Mehr als vorher zu sehen leistete die Mischung bei der Prüfung der Chinarinde auf den Gehalt an Alkaloïden, da angenommen ward, durch den Aether werde nur das Chinin aufgenommen werden, indessen zeigte sich, dass durch Mitwirkung des Weingeistes auch alle übrigen Chinaalkaloïde gelöst waren, und sich also, wie es wünschenswerth erschienen, der Gesammtalkaloïdgehalt nach weiterer Reinigung ermitteln liess.

Ueber die *Werthbestimmung von Drogen und daraus hergestellten Präparaten, namentlich Extracten und Tincturen* berichtete auch H. Beckurts[2]) in einem Vortrage auf der 66. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte 1894. Die Untersuchungen erstreckten sich auf:

1. Semen Strychni. Der Alkaloïdgehalt wurde bestimmt: *A* durch Percolation von 10 g Semen Strychni pulv. mit Spiritus dilutus, Ausschütteln der Alkaloïde nach Beckurts mit Chloroform aus spirituös-ammoniakalischer Lösung, Titration mit $^1/_{100}$-Normalsäure; *B* durch Percolation mit verdünntem Spiritus, Ausschüttelung der Alkaloïde nach Beckurts mit Aether-Chloroform; *C* durch Digestion der gepulverten Samen mit Spiritus dilutus, Ausschütteln wie unter *A*; *D* durch Digestion der gepulverten Samen mit Spiritus dilutus, Ausschütteln wie unter *B*; *E* nach einem auf dem Keller'schen Princip beruhenden Verfahren.

Es wurde gefunden Procentgehalt Alkaloïd:

nach	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	
1.	2,39	2,4	2,25	2,15	2,112	2,169
2.	2,38	2,36	2,27	2,16	2,1184	2,25

2. Folia Belladonnae. Der Alkaloïdgehalt wurde bestimmt: *A* durch Percolation der gepulverten Belladonnablätter mit einer Mischung von Alkohol und Chloroform, dreimaliges Ausschütteln nach Beckurts mit Chloroform; *B* durch Percolation der gepulverten Blätter mit Alkohol und Chloroform, Ausschütteln nach Beckurts mit Aether-Chloroform; *C* durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure, dreimaliges Ausschütteln mit Chloroform; *D* Digestion mit verdünnter Schwefelsäure, einmaliges Ausschütteln mit Aether-Chloroform; *E* nach einem auf dem Keller'schen Princip beruhenden Verfahren. Es wurden erhalten Procente Atropin:

1) Pharm. Ztg. 1894, 544. 2) Apoth. Ztg. 1894, 750; Pharm. Ztg. 1894, 676; Pharm. Centralh. 1894, 566.

nach	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
1.	0,486	0,4826	0,453	0,493	0,4797
2.	0,42772	0,40171	—	—	0,4101
3.	0,509	0,50575	—	—	—

3. Radix Belladonnae. Der Alkaloïdgehalt wurde wie bei Folia Belladonnae bestimmt, und es wurden die folgenden Mengen Alkaloïd erhalten in Procenten:

nach	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
1.	0,5404	0,566	—	0,5139	0,5433
2.	0,53176	0,5346	—	—	0,5317
3.	0,53754	0,52309	0,5163	—	—

4. Herba Hyoscyami. In Herba Hyoscyami geschah die Alkaloïdbestimmung nach den bei Folia Belladonnae angegebenen Verfahren. Es wurden die folgenden Mengen Atropin in Procenten erhalten:

nach	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
1.	0,09726	0,09537	—	—	—
2.	—	0,08862	0,0896	0,09	0,0712
3.	—	0,08959	—	—	0,0722

5. Folia Stramonii. Der Alkaloïdgehalt wurde bestimmt wie in den vorstehend aufgeführten Drogen. Es wurden die folgenden Mengen Alkaloïd in Procenten gefunden:

nach	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
1.	0,3179	0,3083	0,36	0,332	0,370
2.	0,3179	0,3198	—	0,3082	—

6. Herba Conii enthielt, geprüft nach den Verfahren A und B, die folgenden Mengen Alkaloïd:

nach	*A*	*B*
1.	0,0385	0,03175
2.	0,03386	0,03487
3.	0,03083	—

7. Radix Ipecacuanhae. Der nach den bei Folia Belladonnae angeführten Methoden bestimmte Alkaloïdgehalt führte zu folgenden Werthen. Es wurden Procente Emetin gefunden:

nach	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
1.	2,235	2,309	2,287	2,26	2,39
2.	2,245	2,389	2,265	2,336	2,37
3.	2,174	2,191	2,086	2,04	2,086

Auch auf andere Drogen, wie Rhizoma Hydrastis, Cortex Chinae, Folia und Rhizoma Aconiti hat Beckurts seine Untersuchungen erfolgreich ausgedehnt. Derselbe fasst die Resultate seiner Untersuchungen dahin zusammen, dass mit Ausnahme von Herba Hyoscyami und Herba Conii das auf Keller'schem Princip beruhende Verfahren gute Resultate giebt, welche mit den bei anderen Methoden erhaltenen Resultaten in wünschenswerther Uebereinstimmung stehen.

Ueber die *Werthbestimmung von Extracten und anderen Präparaten aus Drogen* s. auch Abschnitt Galenische Präparate (Extracta.)

Der Umstand, dass die Schweizerische Pharmakopöe dem D. A. B. in der Normirung der Siebgrössen für die einzelnen *Zerkleinerungsformen der Drogen* (Species und Pulver) gefolgt ist, giebt der Firma Caesar u. Loretz in einem Rundschreiben[1])

1) Pharm. Ztg. 1894, 327.

Veranlassung zu folgender Kritik der beiden diesbezüglichen Vorschriften in Deutschland und der Schweiz und zwar mit dem Resultat, dass die Schweizerische Pharmakopöe in einigen Punkten zweckmässigere Anordnungen treffe als das D. A. B. Die in Deutschland zulässige höchste Schnittgrösse von 4 mm (Sieb No. 1) ist zu gering bemessen, weil die leichteren, im Handverkauf gangbaren Kräuter und Blüthen in dieser Form unansehnlich erscheinen und deshalb den gerade hierbei besonders berechtigten Forderungen der Praxis nicht entsprechen. Die Vorschrift der Entfernung der beim Zerkleinern entstehenden feineren Theile, also der pulverigen Antheile, wäre praktisch nur auf Sieb I und III auszudehnen, während die strikte Ausführung dieser Vorschrift bei Sieb IV (also der groben Pulverform des D. A. B.) in vielen Fällen direkte Benachtheiligungen des Materials bedingt und auch bei allen für Veterinärzwecke in Betracht kommenden Pulvern in der Praxis thatsächlich nicht durchführbar ist. — In dieser Hinsicht zeige die Schweizerische Pharmakopöe entschiedene Verbesserungen, welche die Firma wie folgt detaillirt: Sieb No. I (5 mm Maschenweite) ist eine für Blätter, Kräuter, Blüthen, voluminösere Wurzeln und Rinden sehr geeignete Form. No. II (3 mm Maschenweite) entspricht genau dem Sieb No. II des D. A. B. und liefert bei allen härteren Wurzeln, Rinden, Hölzern u. s. w. praktische, ansehnliche mittelfeine Species. No. III. (1,5 mm Maschenweite) für fein zerschnittene oder grob zerstossene Rohstoffe, ist etwas feiner als Sieb No. III des D. A. B. (2 mm Maschenweite) und liefert eine für die Tincturbereitung und andere Extractionszwecke vielfach gut verwendbare Form. No. IV (15 Maschen auf 1 cm Länge) für grobe Pulver, ist feiner und speciell für sämmtliche Veterinärpulver praktischer als Sieb IV des D. A. B. mit 10 Maschen auf 1 cm Länge. No. V (27 Maschen auf 1 cm Länge) entspricht etwa Sieb No. V des D. A. B. für mittelfeine Pulver mit 26 Maschen auf 1 cm. No. VI (37—40 Maschen auf 1 cm Länge) besitzt annähernd denselben Feinheitsgrad als Sieb No. VI des D. A. B. für feine Pulver mit 43 Maschen auf 1 cm. No. VII (50—51 Maschen auf 1 cm Länge) für sehr feine, sogenannte alkoholisirte Pulver, trägt mehr den Forderungen Rechnung, welche man schon seit vielen Jahren in der Praxis an wirklich feine Pulver stellt. — Bezüglich der Entfernung der beim Schneiden entstehenden feineren Theile trifft die Schweizerische Pharmakopöe bekanntlich nur bei dem Artikel „Species“ die Bestimmung, dass bei solcher Verwendung das feinere Pulver der in den Feinheitsgraden von Sieb I bis III zerkleinerten Drogen zu entfernen ist.

Zur *mikrometrischen Bestimmung des Feinheitsgrades der Pflanzenpulver;* von E. Dieterich[1]). Obgleich der Feinheitsgrad der officinellen Pflanzenpulver durch die vorgeschriebenen Maschenweiten der Siebe festgestellt zu sein scheint, hängt derselbe nach den Erfahrungen des Verfassers dennoch ab von der Dauer

1) Pharm. Centralh. 1894, 285.

des Siebens, von dem mehr oder weniger starken Anschlagen an das Sieb, von dem Beschicken des Siebes mit mehr oder weniger Mahlgut und dem im letzteren Falle ausgeübten Drucke auf die Gaze. Zweimal gesiebte Pulver sind endlich feiner als einmal gesiebte, da bei der zweiten Siebung desselben Pulvers durch dasselbe Sieb stets ein Rückstand bleibt. Aus allen diesen Gründen ist Verf. zu der mikrometrischen Bestimmung des Feinheitsgrades der Pflanzenpulver übergegangen und führt dieselbe in folgender Weise aus: Die Pulverprobe wird auf den Objectträger gebracht, mit Paraffinum liquidum angefeuchtet, mit dem Deckgläschen vorsichtig verrieben und nun unter das Mikroskop gebracht. Da das flüssige Paraffin die Pulvertheile mehr oder weniger durchsichtig macht, wendet man die Irisblende an und beleuchtet seitlich. Verf. stellt nun die Maximalzahlen fest, und erachtet bei splittrigen Pulvern stets die Länge des Splitters als maassgebend. Die nachstehende Tabelle giebt die Maximalzahlen und zwar bei splittrigen Pulvern die Länge der Splitter in Mikromillimetern an:

	Pulver der Helfenberger Fabrik		Pulver anderer Firmen
	1 Mal gesiebte	2 Mal gesiebte	
Folia Belladonnae	3,23	2,10	— —
„ Digitalis	3,48	2,94	16,80—5,04
„ Sennae Alex.	7,23	3,02	8,40—5,45
„ „ Tinnevell. . . .	8,43	3,78	8,40—4,20
Herba Conii	2,94	2,10	16,80—3,78
„ Hyoscyami	3,53	3,32	12,60—5,88
„ Meliloti	7,23	3,36	12,60—6,72
Radix Althaeae	4,32	1,26	5,04—1,68
„ Liquirit. mund.	8,24	2,60	7,40—5,46
„ Rhei Sinensis	4,72	3,36	12,60—3,36

Es erhellt aus dieser Tabelle, dass die Feinheitsunterschiede mitunter sehr beträchtlich sind (beiläufig sei bemerkt, dass die Pulver mit über 10 μ sämmtlich aus einer und derselben Quelle stammten). Ferner geht daraus hervor, dass der Unterschied der Grössenverhältnisse bei einmal gesiebten und zweimal gesiebten ebenfalls recht erheblich sein kann. Es steht dies in Einklang mit der Beobachtung, dass es nicht möglich ist, ein Pulver durch dasselbe Sieb zweimal zu sieben, ohne dass ein Rückstand bliebe. Die im D. A. B. und den meisten Pharmakopöen aufgenommene Normirung der Pulvergrösse durch Angabe der auf eine bestimmte Fläche berechneten Zahl der Siebmaschen kann nach Dieterich als Einheit nur einen bedingten Werth beanspruchen, weil durch die Verwendung dickerer oder dünnerer Fäden beim Weben der Siebgaze engere oder weitere Maschen entstehen, und weil die Feinheit eines Pulvers ausserdem abhängig ist von den eingangs erwähnten Bedingungen.

Zur *Analyse der Pflanzensamen* lieferte E. Schulze[1]) einen Beitrag. Im Allgemeinen ist aus seinen Angaben zu ersehen, dass die zur Analyse der Pflanzensamen verwendbaren Methoden noch manche Mängel zeigen.

Zur *Chemie der pflanzlichen Zellmembranen* bringt E. Schulze[2]) neue Beiträge. Aus den neueren Untersuchungen des Verfassers, sowie aus sonstigen über das Verhalten der kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile bis jetzt gemachten Beobachtungen geht hervor, dass die Cellulosen, die Hemicellulosen, die schleimgebenden Zellwandbestandtheile und das Amyloïd eine Reihe chemisch verwandter Substanzen bilden, deren Endglieder sich zwar in der Widerstandsfähigkeit gegen lösende Agentien, Oxydationsmittel etc. sehr stark unterscheiden. Es giebt zudem eine Reihe Substanzen, welche als Uebergangsglieder zwischen den einzelnen Gruppen und dementsprechend die Classification erschweren. Verfasser schlägt vor, den Namen Cellulose nur für die in Traubenzucker überführbare Substanz zu verwenden und alle übrigen kohlenhydratartigen Zellwandbestandtheile mit Ausnahme der schleimgebenden Stoffe und des Amyloïds zu den Hemicellulosen zu rechnen. Bei letzterer Gruppe wären dann Unterabtheilungen zu bilden nach dem Verhalten gegen verdünnte Säuren, Oxydationsmittel etc., in welcher Hinsicht die Angehörigen dieser Gruppe stark von einander abweichen. — Besonders erscheint es noch erforderlich, das mikrochemische Verhalten der Hemicellulosen eingehend zu studiren.

Ueber die *Localisation von Alkaloïden in den Samen verschiedener Pflanzen* hat G. Clautrian[3]) Mittheilungen gemacht, wonach fünf Typen der Vertheilung vorkommen. Bei dem ersten Typus finden sich die Alkaloïde in einer Zellenschicht zwischen dem Endosperm und der wahren Testa (Atropa Belladonna, Datura Strammonium, Hyoscyamus niger). Bei dem zweiten Typus sind zwei Schichten zwischen Endosperm und Perikarp, ihr Sitz, die äussere Schicht ist am reichsten; ausserdem enthalten auch die die Gefässbündel begleitenden Zellen Alkaloïd (Conium). Bei einem dritten Typus enthält das Endosperm die Alkaloïde, am meisten in den Zellen der Peripherie (Aconitum Napellus, Delphinium Staphisagria). Bei dem vierten Typus sind alle Zellen des Endosperms und ausserdem in geringerer Ausdehnung die Zellen des Embryo Sitz der Alkaloïde (Strychnos nux vomica). Bei dem fünften Typus finden sich Alkaloïde anscheinend in den Kotyledonen und in der Plumula (Lupinus). Die Alkaloïde nehmen keinen activen Antheil bei der Keimung, sondern bilden sich in dem jungen Pflänzchen durch Zersetzung der Albuminate. Bei Papaver somniferum nehmen die Alkaloïde ab, je reifer der Samen wird. Nach den

1) Chem. Ztg. 1894, 799; Auszug in Apoth. Ztg. 1894, 862.
2) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1894, 38.
3) Annal. de la Soc. belge de Microsc. 1894. T. 18, 85.

gegenwärtig herrschenden teleologischen Auffassungen sollen die Alkaloïde hauptsächlich zur Abwehr von Thieren dienen.

Ueber das *Vorkommen der Cyanwasserstoffsäure in den Pflanzen* macht A. Jorissen[1]) Mittheilungen. Ausser bei mehreren Rosaceen ist Blausäure noch bei Manihot utilissima, Rhamnus frangula, Lucuma mammosa, Chardina Xeranthemoïdes, Ximena americana, Ipomea dissecta, Muscarius Oreades, in den Samen von Vicia und Ricinus aufgefunden worden. Ferner hat man Blausäure nachgewiesen in den Samen und besonders in den Keimpflänzchen von Linum usitatissimum, Arum maculatum, Ribes aureum, Aquilegia vulgaris, Poa aquatica. Greshoff fand dieselbe in Gymnema latifolium, gewissen Pangium- und Hydnocarpus-Arten der Familie der Bixineen, Lasia- und Cyrtosperma-Arten aus der Familie der Aroïdeen. Neuerdings hat Poleck Blausäure neben Benzaldehyd in dem Makassaröl, welche aus den Samen von Schleichera trijuga gewonnen wird, nachgewiesen. Bei den Rosaceen entsteht die Blausäure aus dem Amygdalin bezw. Laurocerasin, bei Linum wahrscheinlich aus einem Glykosid, welches man Linamarin genannt hat. Bei den übrigen Pflanzen ist der Ursprung der Blausäure noch nicht erforscht. Die Menge der während verschiedener Entwickelungsstadien vorhandenen Blausäure ist vom Verf. bei Aquilegia vulgaris und Poa aquatica festgestellt worden. A. vulgaris enthielt: im März in 100 g frischen Trieben sehr geringe Spuren, im Juni in 100 g blühender Pflanzen 0,0022 g, im Juli in 100 g frischer Pflanzen 0,0034 g, im Oktober in 100 g frischer Pflanzen geringe Spuren. Poa aquatica enthielt im Juli in 100 g frischer Pflanzen 0,035 g, im Oktober in 100 g frischer Pflanzen 0,006 g.

Die *Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzensamen* ist eine ungemein grosse. E. Schulze und S. Frankfurt[2]) fanden Rohrzucker in den Samen von Weizen, Roggen, Hafer, Sonnenblume, Erbse, Soja, Kaffee, nicht in den Samen der gelben Lupine.

Ueber das *Vorkommen von Salicylsäuremethyläther in einigen einheimischen Pflanzen;* von Em. Bourquelot[3]). Salicylsäure-Methylester ist in den Wurzeln von Polygala vulgaris, — depressa, — calcarea, sowie in den Stengeln von Monotropa Hypopitys enthalten; der betreffende Geruch zeigt sich jedoch meistens erst beim Zerreiben der Pflanzentheile. Die Monotropa-Stengel und die Polygala-Wurzeln enthalten ein Amygdalin spaltendes Ferment, sodass die Vermuthung vorliegt, der Salicylsäure-Methylester sei nicht fertig gebildet in den genannten Pflanzen enthalten, sondern werde erst durch Fermentwirkung aus einem anderen Stoffe abgeschieden. (Die Senegawurzel enthält bekanntlich auch Salicyl-Methylester.)

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Sekrete (siehe

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1894, 23. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 62. 3) Compt. rend. 1894, 19. Nov.; Journ. de Pharm. et de Ch. 1894, XXX, 188.

Jahresber. 1893, 23) bringt A. Tschirch [1]) Mittheilungen über die *Membranschleime der vegetativen Organe offizineller Pflanzen* auf Grund der Untersuchungen von H. Walliczek.

A. Bécheraz [2]) hat ebenfalls auf Veranlassung von A. Tschirch über die *Sekretbildung in den schizogenen Gängen* gearbeitet.

Ueber *Sekrete und Sekretbildungen;* von A. Tschirch [3]). Die Harze bestehen in der Hauptmasse aus einem oder mehreren Estern, welche selbst unter Druck oft sehr schwierig aufzuschliesen sind. In den Harzestern fand Tschirch eine neue Art von Alkoholen, die Resinotannole oder Resinole. Die erstere Bezeichnung wurde gewählt, weil diese Alkohole sämmtlich Gerbstoffreaction geben. Die Säuren der Harzester sind aromatische, z. B. Benzoësäure, Salicylsäure (in Ammoniak), Zimtsäure und deren Oxysäuren, ferner Paracumarsäure (in Xanthorrhoea- oder Akaroidharz).

Die Resinole besitzen verschiedene Zusammensetzung:

aus	Siambenzoë	$C_{12}H_{14}O_3$,
„	Sumatrabenzoë	$C_{18}H_{20}O_4$,
„	Styrax	$C_{12}H_{19}O$,
„	Galbanum	$C_6H_{10}O$.
„	Perubalsam	$C_{18}H_{20}O_5$,
„	Tolubalsam	$C_{17}H_8O_5$.

Die Resinole enthalten sämmtlich, mit Ausnahme des Toluresinols, 6 Kohlenstoffatome oder ein Mehrfaches davon im Molekül. Bei der Destillation mit Zinkstaub giebt das Toluresinol Naphthalin, die anderen Resinole lieferten bei gleicher Behandlung keine befriedigenden Ergebnisse. Die Bildung der Balsame und Harze, auch der ätherischen Oele erfolgt in einer eigenthümlichen Vacuolschicht der Schleimmembranschicht, mit welcher die schizogenen Sekretgänge ausgekleidet sind. Die Sekretbildung ist also nicht, wie früher angenommen wurde, eine rückschreitende Metamorphose.

Das von Tschirch eingehend studirte Vorkommen schizogener und lysigener Sekretbehälter führte zu dem Ergebniss, dass eine Combination dieser beiden Entstehungsarten der Exkretbehälter bei den Sekretpflanzen die häufigere ist, und es wurde für diese Gruppe der Name „schizolysigene Räume“ eingeführt. Durch die von Willy Sieck [4]) im pharmaceutischen Institut der Universität Bern ausgeführten Untersuchungen über die *schizolysigenen Sekretbehälter*, *vornehmlich tropischer Heilpflanzen* ist das Vorkommen dieser Behälter in einer grossen Anzahl von Pflanzen festgestellt worden. Bei den Untersuchungen handelte es sich um folgende Fragen:

---

1) Arch. d. Pharm. 1893, 313. 2) ebenda 1893, 653. 3) Vortrag auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. und Aerzte; Apoth. Ztg. 1894, 752. 4) Archiv der Pharm. 1894, 307.

1) Wo kommen schizolysigene Räume vor?
2) Wie entstehen dieselben?
3) Wo ist der Sitz der Sekretbildung zu suchen?

Verf. fand schizolysigene Räume bei Pflanzen folgender Familien: Rutaceen, Boronieen, Amyrideen, Toddalieen, Aurantieen, Simarubeen, Anacardiaceen, Gynometreen, Dipterocarpeen, Hamamelidaceen.

Die Oelräume gehen bei den Pflanzen der Rutaceengruppe aus einer besonders charakterisirten Mutterzelle hervor, welche für den Kanal durch Zelltheilung ein besonderes Gewebe vorbildet, welches später der Auflösung anheimfällt. Es weichen dann die centralgelegenen Zellen von einander, es entsteht ein schizogener Raum. Im typischen Falle der schizogenen Kanäle bleibt das Secernirungsepithel dauernd erhalten; hier dagegen erleidet die Umgebung derselben schon frühzeitig eine eigenthümliche Veränderung, welche zur Bildung schizolysigener Kanäle führt.

In den Wandparthien der Zellmembranen, welche dem Intercellularraum zugekehrt sind, sammelt sich allmählich eine mehr oder weniger grosse Menge des Sekretes an, es bildet sich eine Kappe. Im Zellinhalt liess sich nie Sekret nachweisen. Die Weiterentwickelung schreitet nun in der Weise weiter fort, dass sich das Oel in der Membrankappe immermehr ansammelt und die äussere Schicht der Zellmembran, zumal sie immer als Schleimmembran angelegt ist, dem Drucke, welchen das Sekret ausübt, nicht mehr Widerstand zu leisten vermag. — Sie platzt, und das Oel tritt in den Kanal. Nun vermag auch die übrig gebliebene innere Zellwand dem Drucke des Zellinhaltes nicht mehr zu widerstehen, sie zerreist auch. Man findet dann nackte Protoplasten. Hierbei geht gleichzeitig ein Verschleimen der Zwischenzellmembran der Seitenwände der Zellen vor sich und so erfolgt eine allmähliche Auflösung dieser für den Kanal vorgebildeten Zellen. — Die Entwickelung dieser Gänge, welche Verf. am besten bei Anacardium studiren konnte, erfolgt bei den einzelnen Arten nicht ganz übereinstimmend.

Verf. kommt zu dem Schluss, dass rein lysigene Gänge wahrscheinlich garnicht vorkommen, mit Ausnahme von pathologischen Fällen (Styrax Benzoin). Die ausführliche, von Abbildungen begleitete Arbeit soll in Pringsheims Jahrbüchern erscheinen.

Beiträge zur Kenntniss der Gallenbildungen mit Berücksichtigung des Gerbstoffes veröffentlichte M. Küstenmacher[1]). Unter „Gallen“ versteht Verf. im Pflanzenreiche jede krankhafte Neubildung, Verdickung und verdickte Verkrüppelung, wenn sie von Insekten und deren Brut, Arachniden oder Pilzen etc., an lebenden Pflanzen erzeugt und bewohnt werden. Die Gallen einer Art sind scharf nach einem Plane gebaut, ein einheitlicher Bau aller Gallen kann dagegen nicht angegeben werden; alle Pflanzengallen

1) Jahrb. d. wissensch. Bot. 1894, Bd. 26, Heft 1.

haben indessen miteinander gemein: dass pflanzliche Gewebe gebildet werden, welche thierische Embryonen oder Pilzsporen einschliessen oder, dass vorhandene Gewebschichten zur Deckung benutzt werden und, dass diese Gewebschichten eine Nährschicht bilden. — Sehr interessant sind die Versuche des Verfassers zur künstlichen Hervorbringung eines Gallenreizes. Verf. gelangt mit Beyerinck zu der Ansicht, dass das Ei resp. die Larve des Schmarotzerthieres und die sich bildenden Sporen der Pilze die Gallenbildung bewirken. Küstenmacher theilt die Gallen ein in angiosperme und gymnosperme; jede dieser Hauptgruppen zerfällt in eine nach morphologischen und anatomischen Merkmalen aufgestellte Anzahl von Abtheilungen und Unterabtheilungen. Bezüglich der Entwickelungsgeschichte der einzelnen Gallenarten, des Abfallens und Oeffnens der Gallen, der Verteilung derselben etc. muss auf die reichhaltige Originalarbeit verwiesen werden, doch soll das Kapitel über die chemischen Unterschiede der Gerbstoffe hier noch eine etwas eingehendere Berücksichtigung finden. Um etwaige Unterschiede zwischen dem vermeintlich pathologischen Gerbstoffe der Gallen und den Gerbstoffen der Rinden etc. ausfindig zu machen, musste sich Verf. zunächst reinen Gerbstoff verschaffen. Das Material wurde (nach Dragendorff) mit 96 %ig. Alkohol bei 20° C. unter Erneuerung des Alkohols wochenlang erschöpft, die Lösung filtrirt und unter Luftverdünnung im Wasserbade abdestillirt. Den sirupdicken Rückstand liess Verf. erkalten und setzte ca. die 20fache Menge dest. Wassers zu, worauf die Lösung abfiltrirt und wie vorher abdestillirt wurde. Der Rückstand wurde nochmals mit wenig Wasser aufgenommen und nochmals filtrirt, die Lösung mit 10 %ig. klarer Bleiacetatlösung ausgefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Bleiacetatlösung schnell aus-, mit Wasser nachgewaschen und durch H_2S zersetzt. Letzterer wurde dann durch Erwärmen entfernt, worauf die filtrirte Lösung bei Luftverdünnung etwas eingedampft, zur Entfernung von Gallussäure mit Aether ausgeschüttelt und auf einem Uhrglase im Exsiccator zur Verdunstung gebracht wurde. Mit diesen quantitativ bestimmten Gerbstoffen sowie mit spirituösen Pflanzentincturen wurden nun verschiedene Reactionen angestellt, mit ersteren vorzugsweise mit Ferrichlorid, mit letzteren mit Metallhydraten, Cyankalium etc. Aus allen Versuchen ging das wichtige Resultat hervor, dass ein specifischer Unterschied des Gallengerbstoffes von dem der übrigen Pflanzenteile nicht existirt. Wir haben also in den Gallen dieselben Stoffe vor uns, die wir in der Nährpflanze auch anderwärts und in ähnlicher Anordnung, vorzüglich in den Pflanzenfrüchten, im Allgemeinen wiederfinden. Durch besondere Entwickelung der Leitungsbahnen werden diese für die Ernährung der Galle tauglich gemacht.

David Hooper[1]) hat den *Tanningehalt einer grösseren An-*

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 377.

zahl indischer Pflanzen bestimmt und in folgender Tabelle die gefundenen Procentzahlen vom Höchsten zum Niedrigsten absteigend zusammengestellt:

Bridalia montana	39,9	Eugenia montana	11,9
Acacia pycnantha	33,8	Ficus indica	10,9
„ decurrens	33,4	Mimusops hexandra	10,8
Terminalia Chebula (Früchte)	31,0	Flüggia leucophloea	10,8
Psidium Guajava	27,4	Eugenia caryophyllifolia	10,1
Kandelia Rheedii	27,4	Mimosa pudica	10,0
Acacia melanoxylon	26,8	Cylista scariosa	9,9
„ leucophloae	20,8	Schleichera trijuga	9,4
Woodfordia floribunda	20,6	Odina Wadier	9,1
Acacia arabica	20,3	Flüggia microcarpa	8,9
Cassia auriculata	20,1	Acacia pinnata	8,8
Rhodomyrtus tomentosa	19,5	Hiptago Madablota	8,5
Macaranga Roxburghii	18,4	Elaeodendron glaucum	8,0
Casuarina equisetifolia	18,3	Albizzia Lebbec	7,4
Cicca disticha	18,1	Potentilla Leschenaultii (Wurzel)	7,4
Phyllanthus Emblica	18,0	Litraea Zeilonica	7,3
Acacia dealbata	17,8	Terminalia glabra	7,4
Terminalia bellirica	17,4	Mimusops Elengi	6,8
Bassia longifolia	17,0	Mallotus Philippinensis	6,5
Mangifera indica	16,7	Cassia Roxburghii	6,1
Eugenia Arnottiana	16,1	Thespesia populnea	6,0
Terminalia Arjuna	16,0	Litsaea Wightiana	5,8
Anogeissus latifolia	15,5	Soraca indica	7,5
Diospyros embryopteris	15,0	Ficus gibbosa	4,3
Saxifraga ligulata	14,2	Cassia florida	4,1
Ficus racemosus	14,1	Terminalia tomentosa (Früchte)	4,0
Myrica Nagi	13,7	Ficus religiosa	3,8
Cassia fistula	12,9	Acacia farnesiana	2,8
Diospyros (Früchte)	12,4	Zizyphus vulgaris	2,8
Eugenia Jambol	12,4	Rhamnus Wightii	2,6
„ Jambolana	12,0	Ficus hispida	2,1

Wie verschieden der Tanningehalt in Gewächsen derselben Gattung sein kann, zeigen in der Tabelle besonders die die verschiedenen Myrobalanen liefernden Arten von Terminalia, sowie die Angehörigen der Gattung Acacia.

Ueber *Kautschuk und seine chemische Untersuchung* giebt E. L. [1]) eine Zusammenstellung. Kautschuk findet sich in allen milchsaftführenden Pflanzen; gewonnen wird er aus einigen Euphorbiaceen, Artocarpeen und Apocyneen in Indien, Brasilien, Westindien und Südafrika. Zu dem Zwecke verwundet man die Bäume, sammelt den ausfliessenden Milchsaft und dampft entweder den ganzen Saft oder nur die Kautschukrahmschicht, welche man künstlich zur Abscheidung bringen kann, ein. Der Kautschuk entspricht in seiner chemischen Zusammensetzung der Formel $(C_{10}H_{16})x$, doch ist er im Handel mehr oder weniger verunreinigt mit den übrigen Bestandtheilen des Milchsaftes, d. h. Salzen, Eiweiss, Kohlehydraten und Fett. Ausserdem sind ihm Holztheile und Wasser beigemengt. Ein Theil des Kohlenwasserstoffes ist

1) Pharm. Ztg. 1894, 758.

durch Einwirkung des Luftsauerstoffes stets zu harzartigen Producten oxydirt. Der Kautschuk ist gegen 1700 in England bekannt geworden, hat aber erst seit Anfang dieses Jahrhunderts allgemeine Anwendung gefunden, zumal nachdem er durch Zusätze anderer Stoffe, wie im vulkanisirten und gehärteten Kautschuk, andere werthvolle Eigenschaften erhielt. Das Vulkanisiren durch Schwefel wurde in Deutschland erfunden, in England aber zuerst fabrikmässig ausgeführt. Es geschieht meist in der Weise, dass 4,15 % Schwefel mechanisch in den Kautschuk eingepresst werden, und dass diese Masse auf 132—140° erwärmt wird. Der Kautschuk bindet hierdurch gegen 2 % Schwefel chemisch theils durch Addition theils durch Substitution (Entwickelung von H_2S), während 1,0—1,3 % dem Kautschuck mechanisch beigemengt sind. Die Vulkanisirung geschieht mit den fertigen Kautschukgegenständen, da der vulkanisirte Kautschuk sich nicht mehr wie natürlicher durch Wärme und Druck zusammenschweissen lässt. Noch andere Methoden des Vulkanisirens sind in Gebrauch; so z. B. unter Anwendung von geschmolzenem Schwefel oder von Schwefelchlorür S_2Cl_2. Durch intensive Einwirkung von S_2Cl_2 auf Kautschuk erhielt C. O. Weber (Zeitschr. für angew. Chem. 1894, 112—116; 142—147) einen Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)x$, welchem durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge 2 Mol. HCl entzogen wurden unter Bildung von $(C_{10}H_{14}S_2)x$, d. h. einen vulkanisirten Kautschuk mit mehr als 30 % chemisch gebundenem Schwefel. Die technische Anwendbarkeit dieses Produktes ist noch nicht erprobt. Vulkanisirter Kautschuk zeichnet sich vor dem natürlichen Kautschuk dadurch aus, dass er bei niederen wie hohen Temperaturen von ausgezeichneter Elasticität und Weichheit ist und in der Wärme nicht klebt; er ist dichter und widerstandsfähiger gegen Säuren und Lösungsmittel als dieser. Jedoch wird er beim Lagern an der Aussenfläche durch den hohen Gehalt beigemengten Schwefels brüchig und hart, ein Uebelstand, den man durch Extrahiren des beigemengten Schwefels vermittelst Kalilauge beseitigen kann. So behandelten Kautschuk bezeichnet man als Patentgummi. Beim Vulkanisirungsprocess pflegt man ausser Schwefel noch weitere Zusätze zu machen, sei es, um den Kautschuk zu färben, oder um ihn für bestimmte Verwendungszwecke geeigneter zu machen, sei es in betrügerischer Absicht. Solche Zusätze sind: Kohle, Fe_2O_3, Sb_2S_5, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $ZnCO_3$, $CaCO_3$, Al-Verbindungen u. s. w.; ferner sog. Faktis und mit Harzölen und Asphalt aufgearbeiteten Kautschuk. Faktis sind zähe S- und Cl-haltige Körper, entstanden durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf Oele. Harzöle und Asphalt verwendet man, um gebrauchten vulkanisirten Kautschuk ebenso wie natürlichen zusammenschweissen zu können, da derselbe für sich allein nicht von Neuem verarbeitet werden kann. Kautschuk wird durch Einpressen von 50 % Schwefel und 4stündiges Erhitzen auf 151° in eine hornartige, glänzend schwarze Masse umgewandelt = Hartgummi. Dasselbe lässt sich

bei hoher Temperatur walzen, bei mittlerer schneiden und poliren. Harte, für bestimmte Zwecke verwendbare Massen erhält man ferner aus Kautschuk durch Zumischen von Schellack und von Graphit. Kautschuk wird durch Einleiten von Chlor oder von Ammoniak in eine Chloroformlösung des Kautschuks gebleicht und, gemengt mit $BaSO_4$, $PbSO_4$, $CaCO_3$ u. s. w., als „künstliches Elfenbein" in den Handel gebracht. — Die chemische Untersuchung des Kautschuks ist im letzten Jahre von Henriques durch die sog. „Extractprobe" bereichert worden. Dieselbe ermöglicht es, Zusätze von Harzen und Faktis zu ermitteln (Chem. Centralbl. 1893, II, 169, 397). Man kocht 3,0 des in dünne Blättchen zerschnittenen Kautschuks mit 50 cc einer 6 %igen Lösung von reinem Aetznatron in 96 %igem Alkohol 6 Stunden lang. Hierdurch werden von (nicht vulkanisirtem) Kautschuk meist nur 2 %, niemals aber mehr als 8 % gelöst (aschefrei berechnet); genannte Verfälschungen werden vollständig gelöst als Na-Verbindungen von Fettsäure, von Harzsäure und Salzsäure. Der ungelöst bleibende Kautschuk nimmt hierbei wesentliche Mengen NaOH auf, welche sich nur theilweise durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure wieder entfernen lassen. Den so behandelten Kautschuk verwendet man zur Bestimmung chemisch gebundenen Schwefels (die Menge des mechanisch beigemengten Schwefels ermittelt man im alkalischen Alkoholextracte) und zur Prüfung auf Asphalt. Hierzu extrahirt man 1,0 des Kautschuks kalt mit 30,0 Nitrobenzol, welches den Asphalt vollständig aufnimmt, vom Kautschuk höchstens 3 % (Chem.-Ztg. 18, 411). — Weiterhin empfiehlt Lobry de Bruyn (Chem.-Ztg. 18, 309—312; 329—330) als Kriterium auf Reinheit des Kautschuks die in der englischen Marine übliche Wärmeprobe anzustellen. a) 2,0 Kautschuk 2 Stunden lang auf 165° trocken erhitzt, dürfen ihre Eigenschaften nicht verändern und nicht mehr als 1,5 % des aschefreien Kautschuks an Gewicht verlieren; b) ein Stück Kautschuk, im geschlossenen Rohre mit Wasser 4 Stunden auf 170° erhitzt, soll sich nicht verändern. Ferner ist zur Beurtheilung von Kautschukgegenständen Schwefelbestimmung sowie qualitative und quantitative Aschenbestimmung erforderlich. Für Schwefelgehalt kann man eine Maximalzahl noch nicht aufstellen; die Art der zu fordernden Asche hängt von dem Verwendungszwecke des Kautschuks ab. In einer Reihe von Untersuchungen fanden Lobry de Bruyn und van Lent 3 bis zu 58 % Extractgehalt nach Henriques, und 0 bis zu 71 % Aschegehalt.

Henriques fand in zu Gummischuhen verwendetem Kautschuk (Chem.-Ztg. 18, 411 und 442) PbO : 8,45 %; $CaCO_3$: 47,81 %; Oel : 1 %; Asphalt : 8,46 %; Kautschuk : 30,3 %; Schwefel : 1,5 %; sonstige fremde Körper : 2,5 %. Zum Schluss noch einige Worte über künstlichen Kautschuk. Solchen erhielt zuerst Bouchardat 1875 (Compt. rend. 89, 1117) durch Einwirkung von HCl auf Isopren C_5H_8, das neben Kautschin das trockene Destillationsproduct des Kautschuks bildet. Es entsteht Mono- und

Dichlorisopren, die mit Wasserdampf übergetrieben werden, und fester Kautschuk mit 1,7 % chemisch gebundenem Chlor. Er hat die gleichen physikalischen Eigenschaften wie natürlicher Kautschuk; in Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl ist er gleich diesem nur theilweise löslich, woraus hervorgeht, dass beide Körper chemisch einheitliche Substanzen nicht sind. Die Darstellung künstlichen Kautschuks wird neuerdings technisch ausgeführt durch Einwirkung von Salzsäure oder von anderen Säuren auf Kautschuköle, Terpenthinöle und andere Terpene, welche durch Säurewirkung zu Kautschuk polymerisirt werden (Tilden, Chem. News XVI, 265; George, J. Soc. Chem. Ind. XIII, 48). Ob man den natürlichen Kautschuk ganz durch künstlichen ersetzen kann, steht noch dahin.

V. Sieber[1]) berichtet über *Fasern*, welche dem Waaren-Museum der Wiener Handelsakademie zugegangen sind, technisch verwendet werden und allgemeines Interesse beanspruchen. Verf. giebt eine eingehende Beschreibung von 1. Mexican Fibre, 2. Sisal-Hanf, 3. Mauritius-Hanf, 4. Eastern-Flax arabica und 5. Cocoanode-Hanf.

J. Arnaudon[2]) berichtet über *vegetabilische Seide*. Aus der Familie der Asclepiadeen liefern folgende Repräsentanten Gespinnstfasern: A. volubilis, Guadeloupe, A. gigantea, Martinique, A. curassavica, Antillen und Senegal; A. cornuti oder syriaca, A. fructicosa, Italien, Gomphocarpus fructicosa, Tunis und Senegal, Vincetoxicum officinale, Cochlospermum gossypium und tinctorium, Senegal. Von den Apocyneen liefern A. venetum in Turkestan, A. cannabinum, Nordamerika, Wrightia tinctoria, Echites grandiflora, E. conduta oder Strophanthus dichotomus, Beaumontia grandiflora, vegetabilische Seide. Ausserdem sind noch einige Pappeln, Weiden und Acacia-Arten, z. B. A. julibrissin, bekannt, welche derartige Producte liefern. Besonderes Interesse bieten die unter dem Namen Kapok in Indo-China und dem indischen Archipel von den Samen der Bombax pentandrum und Eriodendron anfractuosum gewonnenen seidenartigen Haare (s. Malvaceae).

Ueber den *Milchsaft des Firnissbaumes von Tonkin und Japan* liegen Untersuchungen von G. Bertrand[3]) vor. Der aus Einschnitten ausfliessende, weisse, rahmartige, nach Buttersäure riechende, Lackmuspapier röthende Milchsaft, der an der Luft sich fast augenblicklich mit einer intensiv schwarzen Haut bedeckt, enthält ein Ferment, die Laccase, welche, wenn man den Milchsaft in einem grossen Ueberschusse Alkohol vertheilt, zu Boden fällt, während der den Lack erzeugende Stoff, das Laccol, in Lösung geht. Dieses Laccol ist eine ölartige Substanz, die man nur mit grösster Vorsicht manipuliren darf, denn selbst

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 1.
2) Monit. scientif. 1893, 693.
3) Semaine méd. Nr. 34, 274; Compt. rend. T. 118, 1215.

Spuren davon, auch in Dampfform, genügen, um erysipelatöse Röthung und Ekzem mit heftigem Jucken und Anschwellung hervorzubringen. Hierauf beruhen auch die bei den mit Lack beschäftigten Arbeitern vorkommenden Hautaffectionen. Lässt man die Laccase auf Laccol in Gegenwart der Luft einwirken, so absorbirt das Laccol mit Begierde Sauerstoff und verwandelt sich in das schwarze Lack. Wenn die Laccase fehlt, tritt diese Verbindung nicht ein, ebenso kommt sie nach Kochen der Laccase nicht zu Stande. Dieses neue Enzym ist besonders desshalb merkwürdig, weil es die Absorption des Sauerstoffes begünstigt, während alle bisher bekannten Stoffe dieser Art Hydratationen bewirken. Die Laccase scheint übrigens im Pflanzenreiche weiter verbreitet zu sein; Bertrand hat sie auch im Gummi arabicum und Gummi Senegalense gefunden. In dem mit Alkohol im Milchsafte erzeugten Niederschlage findet sich auch Galaktose und Arabinose.

B. Drogen des Pflanzenreiches.

Abietaceae.

Pinus maritima. Renard[1]) hat den im Departement des Landes hergestellten *Theer aus Pinus maritima* untersucht und in 100 Th. 3,5 Wasser, 12 unter 300° und 45 über 300° siedende Kohlenwasserstoffe, 18 Phenol und 21,5 an Retén reichen Rückstand gefunden. Aus dem Producte der Destillation unter 300° lassen sich 3 Hydrocarbüre gewinnen, von denen das eine, ein Terebenthen, bei 171—174° siedet, während die beiden anderen einen höheren Siedepunct haben. Bei 170° geht auch viel Cymen über.

Pinus Picea. Ueber Piceïn s. Glykoside und Bitterstoffe.

Ueber die *Trockendestillation des Holzes im nördlichen Finland* macht J. Eichinger[2]) einige Mittheilungen. Das zur Bereitung des Theers verwendete Material besteht aus den Stammenden und dem Holz der Fichte.

Pinus silvestris. Als ein bei Epidemien ansteckender Krankheiten geeignetes, billiges Ersatzmittel für die Carbolsäure oder ähnliche Desinficientia hat sich der *Nadelholztheer* in zahlreichen von Nencki und Sieber[3]) angestellten bakteriologischen Versuchen bewährt, indem sämmtlicher Nadelholztheer trotz seiner ausserordentlich schwankenden Zusammensetzung und Consistenz sich doch dem aus Laubhölzern dargestellten Theer, und insbesondere dem Birkentheer, als Desinficiens und Antisepticum über-

1) Journ. de Pharm. et de Chem. 1894. II. 402. 2) Meddelanden från finska kemist samfundet I., Helsingfors 1893, S. 5. 3) Arch. des Scienc. Biolog. de l'Institut de Médecine expérimentale de St. Petersbourg Bd. II. 359.

legen erwies. Als Grund dieser vorzüglichen Wirkung wurde erkannt, dass die Phenole des Nadelholztheers fast ganz aus Guajakol und seinen ihm an antiseptischer Wirksamkeit ebenbürtigen Homologen, unter denen Methyl-, Propyl- und Aethylguajakol nachgewiesen werden konnten, besteht. Im Nadelholztheer finden sich dagegen nicht die für Laubholztheer charakteristischen und in diesen in grosser Menge neben geringen Quantitäten einwerthiger Phenole vorhandenen Pyragallolderivate. Allerdings ist der Gehalt an höher siedenden Phenolen nicht die einzige Bedingung für die antiseptische Action des Theers, insofern in einzelnen Nadeltheersorten von schwachem Phenolgehalt, z. B. im finnländischen Theer, dieses Minus durch einen höheren Gehalt an fetten Säuren, namentlich von Essigsäure, ausgeglichen wird. Neben Essigsäure finden sich auch Isomere der Baldrian- und Capronsäure, die die Essigsäure in ihrer Action unterstützen mögen. Dagegen findet sich in einzelnen Sorten von Nadelholztheer, die sich durch sehr geringe Action auf Bakterien und eine sehr zähe Consistenz auszeichnen, eine die antiseptische Wirkung nicht fördernde Säure, die Pimarsäure in beträchtlichen Mengen theils gelöst, theils krystallinisch eingeschlossen. In Birkentheer und Espentheer ist Pimarsäure nicht vorhanden. Der Phenolgehalt der einzelnen Nadelholztheersorten schwankte übrigens zwischen 2,52 und 15,6 %, wodurch sich natürlich auch grosse Schwankungen in Bezug auf die antiseptische Wirkung ergeben. Der russische Nadelholztheer wird aus verschiedenen Pinusarten, vorzüglich aber aus der Kiefer (Pinus silvestris) bereitet. Er heisst desshalb auch Kiefertheer. Von Laubholztheer wird ausser dem bekanntlich bei der Juchtenfabrication verwendeten Birkentheer auch Espentheer aus Populus tremula (s. unter Cupuliferae) bereitet. Dieser enthielt 10,3 % Säure. Ein für Desinfectionszwecke geeigneter Nadelholztheer muss dickflüssig, von sirupöser Consistenz sein (nicht zähe oder halbfest!), sauer reagiren und in dünner Schicht rothbraune Farbe besitzen. Der Säuregrad betrage zwischen 2 und 5 %, das spec. Gew. 1,057—1,085. Zäher, dickflüssiger Theer, welcher Pimarsäurekrystalle enthält, ist für Desinfectionszwecke zu verwerfen. Echter guter Nadelholztheer, mit Wasser vermengt, sinkt im Wasser zu Boden oder hinterlässt höchstens eine feine, irisirende Lage an der Oberfläche. Wie Kiefertheer verhält sich auch der Theer aus Populus tremula, während sonstiger Laubholztheer und mit Naphtaproducten verfälschter Nadelholztheer eine ölige Schicht auf der Oberfläche des Wassers bilden.

Aus einer Arbeit von W. Adolphi[1]) über *Eigenschaften und Desinfectionswerth des Abietineentheers und des Acetum pyrolignosum* mögen zur Vervollständigung der obigen Mittheilungen

---

1) St. Petersburg, Chemisches Laboratorium von Nencki im kaiserl. Institut für Experimentalmedicin; Pharm. Ztg. 1894, 429 (s. auch Acet. pyrolignos. unter „Organ. Verbdgn.").

noch folgende Angaben über die chemische Untersuchung des Theers hier Platz finden: a) Specifisches Gewicht. Im Pyknometer wird das specifische Gewicht bei Zimmertemperatur (15°) bestimmt. — b) Säuregrad. Zur Bestimmung der Säure wird der Theer mit Normalsodalösung titrirt, als Indikator dient Lakmuspapier. Bei der Ausführung ist es rathsam, durch einen Vorversuch ungefähr zu ermitteln, wie viel Cubikcentimeter zur Neutralisation erforderlich sind. Es werden ca. 10 g Theer genau gewogen, mit der 4—5fachen Menge Wasser übergossen und die zur Sättigung nahezu genügende Menge Sodalösung hinzugefügt, unter starkem Umrühren zum Sieden erhitzt [1]) und alsdann noch so viel hinzugesetzt, bis ein Tropfen der heissen Mischung Lakmuspapier deutlich blau färbt. Aus dem Verbrauch der Cubikcentimeter berechnet man die Säure auf Essigsäure in Procenten. Selbstredend hat man damit nicht den faktischen Gehalt der Essigsäure bestimmt, da die Homologen derselben, sowie Pimar- und andere vorhandene Harzsäuren ebenfalls gesättigt werden, man hat vielmehr die Acidität ermittelt und drückt sie am besten in Essigsäure aus. Die Bestimmung der Säure kann auch auf folgende Weise ausgeführt werden: Es wird ein gewogenes Quantum Theer in starkem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge von bekanntem Titer unter Anwendung von Lakmuspapier als Indicator titrirt. Die Resultate beider Methoden sind gleich. — c) Verhalten gegen Alkali. Da, wie schon erwähnt, der Theer in der Praxis fast ausschliesslich in gelöster Form zur Anwendung kommt, so ist auch sein Verhalten gegen Alkali zu prüfen: 5 g NaOH werden in 75 cc Wasser gelöst und aufgekocht, alsdann der kochenden Lösung 25 g Theer hinzugefügt und unter Umschütteln abgekühlt. Die dunkelschwarzbraune Lösung setzt beim Erkalten und ruhigen Stehen in der Kälte im Laufe einiger Tage mehr oder weniger einer schmierigen Substanz ab, die sich aber in mehr Wasser auflöst. Es ist dieses bei allen bisher untersuchten Proben, guter wie schlechter Theere, beobachtet worden und muss daher als etwas Normales betrachtet werden. Gute Theere lassen sich, abgesehen von besagtem Bodensatz, vollkommen verseifen und nur bei schlechten Theeren schwimmt oben eine Oelschicht, namentlich wenn die alkalische Lösung mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt wird, d. i. eine Lösung, die 1 % Alkali und 5 % Theer enthält. Man kann Theere, welche nach dem Lösen in Alkali keine Oelschicht absondern, als vollkommen, solche, die eine Oelschicht absondern, als unvollkommen verseifbar bezeichnen. Ein etwas trübes oder milchiges Aussehen muss gestattet werden. — d) Die Bestimmung des Phenolgehaltes im Theer [2]) kann zur Zeit nicht

1) Befindet sich in der Mischung viel freie Essigsäure, so kann sich dieselbe beim Kochen mit den Wasserdämpfen verflüchtigen und die Bestimmung wird ungenau. 2) Um Irrthümer zu vermeiden, sei bemerkt, dass mit „Phenol" keine Carbolsäure, sondern im Allgemeinen alle Hydroxyl-

exact ausgeführt werden. Die Titration mit Brom nach Koppeschaar ist nicht geeignet und unausführbar, da die harzigen Bestandtheile und Kohlenwasserstoffe Fehler geben und es sich beim Theer nur um Guajakol und Homologe desselben handelt, deren Bromverbindungen nicht constant und leicht zersetzlich sind. Eine annähernde Bestimmung der Phenole kann im Destillat derart vorgenommen werden, dass 500—1000 g Theer in einem Glaskolben so lange destillirt werden, bis die Temperatur auf ca. 300° gestiegen ist, es sind alsdann die Phenole übergegangen. Das Destillat wird nun durch Schütteln mit Sodalösung entsäuert, im Scheidetrichter von dem wässrigen Theil getrennt, während die ölige Flüssigkeit alsdann mit dem gleichen Volumen ca. 20 %iger Kalilauge versetzt und stark durchgeschüttelt wird. Die Phenole sind dann in Alkali gelöst, während die indifferenten Oele als oben schwimmende Schicht ungelöst bleiben. Die untere alkalische Lösung wird nun direct in verdünnte Salzsäure ablaufen gelassen (beim Berühren der Luft wird die alkalische Phenollösung dunkel gefärbt). Die sich abscheidenden Phenole werden als „Rohphenole" gewogen. Das Rohphenol enthält aber stets Wasser, Säure (Salz- und Essigsäure) und nicht flüchtige Stoffe, die bei der Destillation mit übergerissen werden. Es wird daher nochmals mit Sodalösung geschüttelt und überdestillirt. Die Phenole können nun in gewissen Fraktionen aufgefangen und als „gereinigte Phenole" gewogen werden. In dem Destillationskolben hinterbleibt stets ein harziger Rückstand. Die Differenz des „Rohphenols" und des „gereinigten Phenols" beträgt ca. 5 %. Aus Vorstehendem geht klar hervor, dass diese complicirte Bestimmungsmethode bedeutende Verluste und Arbeitsfehler geben muss, besonders da die Phenole sich etwas in Wasser lösen und auch beim Destilliren verdampfen. Das gereinigte Phenol enthält ferner noch stets Kohlenwasserstoffe, ist somit durchaus kein reines Phenol, denn die alkalische Lösung der Phenole nimmt Kohlenwasserstoffe auf. Will man die Phenole ganz rein haben, so kann man sie nach Goedike (Archives de sciences biologiques II, pag. 422 und Berl. chem. Ber. 1893 XXVI, Heft 19) in Pikrate überführen, welche wiederum durch Sodalösung oder Ammoniak zersetzt werden können, das freie Phenol lässt sich leicht im Dampfstrom überdestilliren. Die Fällung der Phenole durch Pikrinsäure ist aber keine quantitative und die Phenolpikrate sind nicht beständig. Somit ist auch auf diese Weise kein brauchbares Resultat zu erlangen. Auf oben beschriebene Weise kann eine ungefähre Bestimmung der Phenole im Destillat gemacht werden, doch werden stets einige Procente Fehler vorkommen. Gefunden wurden durchschnittlich 8—15 % Phenol im Theer.

Da der Theer eine sirupdicke, ölige, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit darstellt, so ist seine Wirkung selbstredend

---

verbindungen des Benzols gemeint sind. Carbolsäure ist im Theer nicht gefunden worden.

am grössten, wenn man ihn in wasserlösliche Form bringt. Nencki hat hierzu Kali- oder Natronhydrat vorgeschlagen, Raptschewski (s. Jahresber. 1893, 397) empfiehlt grüne Seife und Kalihydrat (Pixol), Danilewski (ebenda 396) empfiehlt Kalkmilch, Hirschsohn (ebenda 84) verseift den Theer mit Oelsäure oder Colophonium und Natronhydrat, Hedmann (Finska Läkaresällskapets Handl. Band 35, Heft 6, 1893) benutzt Kalihydrat und käuflichen Methylalkohol (Resol). Nach Adolphi ist das Verfahren von Nencki das bequemste und billigste.

In den *Pechölen aus Nadelholztheer* konnte Quist [1]) bis jetzt durch Fractioniren der Ester folgende Säuren nachweisen: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure und Caprylsäure.

Terebinthina veneta. Unter dieser Bezeichnung befinden sich Gemische von Harzen und Harzölen im Handel; ein derartig nachgemachter venetianischer Terpentin ergab nach E. Dieterich [2]) folgende Zahlen: 98,79 Säurezahl, 0,88 Esterzahl, 99,67 Verseifungszahl. Derjenige venetianische Terpentin, welcher annähernd die Esterzahl 50 und die Säurezahl 70 hat, ist als besserer zu bezeichnen.

Pinus succinifer. Aus der Anzahl der verschiedenartigsten Harze, welche unter dem Namen Bernstein zusammengefasst werden, sind bisher folgende Arten bestimmt worden: Gedanit, Glessit, Stantienit, Beckerit und Succinit. Ueber den Succinit, die wichtigste Bernsteinart, hat E. Aweng [3]) zur Erforschung der chemischen Zusammensetzung im pharmaceutischen Institut der Universität Bern eine eingehende Arbeit unternommen. Bekanntlich ist der Bernstein durch Succinosis, d. h. gesteigerte Harzbildung in Folge von Verletzungen, im Holz und in der Rinde vorweltlicher Pinus-Arten gebildet worden. Im Holze (Wurzel, Stamm, Aeste) der Bernsteinbäume treten vertikale und horizontale schizogene Harzkanäle auf, welche unter einander in offener Communication stehen. Ausserdem findet oft Verkienung statt, andrerseits werden die normalen Harzbehälter vermehrt und endlich treten auch gang abnorme Behälter auf. Lysigene Gänge aus normalem Gewebe bilden sich oft bei den Bernsteinbäumen in der Aussen- und Innenrinde und bilden einen Ersatz für die schizogenen Behälter, welche durch Borkenbildung abgeworfen werden. In der Innenrinde der Bernsteinbäume tritt, mit Ausschluss des eigentlichen Korkes, eine völlig lysigene Verharzung ein. Abgesehen von der Rinde, finden sich lysigene Harzbehälter auch im normalen Gewebe des Holzkörpers und endlich auch im Mark.

In manchen Asthölzern der Bernsteinbäume tritt hier und da ein fremdartiges Parenchym auf, welches in anderen Stücken wieder gänzlich fehlt. Dasselbe macht später einen Verharzungs-

1) Chem. Ztg. 1894. 611. 2) Helfenb. Annal. 1893. 3) Archiv der Pharm. 1894, 660.

process durch und ist als der Bildungsheerd des Succinits zu betrachten.

Aufgabe der chemischen Untersuchung war es zunächst, die Paarlinge des aus dem Succinit bereits isolirten Borneols und der Bernsteinsäure zu erforschen, sowie ferner die Natur und Zusammensetzung des in Alkohol löslichen Antheils und des in allen Lösungsmitteln unlöslichen Restes.

Die Untersuchung ergab, dass in dem in Alkohol löslichen Antheile in geringer Menge ein Borneolester der Succinoabietinsäure, der letzte Ueberrest des ätherischen Oeles der Bernsteinfichte, und freie Succinoabietinsäure in grosser Menge enthalten waren; andere Körper liessen sich nicht darin nachweisen, namentlich keine freie Bernsteinsäure.

Das Borneol erhielt der Verf. aus der Lösung in Petroläther in sechsseitigen, farblosen Blättchen, deren Formel als $C_{10}H_{18}O$ ermittelt wurde. Weitere Reactionen ergaben, dass nicht Isoborneol sondern Borneol vorlag.

Die Succinoabietinsäure konnte aus alkoholischer Lösung mittelst trockenem Salzsäuregas als krystallinisches, schwach gelbliches Pulver abgeschieden werden. Sie zeigte den Schmelzpunct: 148° C. und besass die Zusammensetzung: $C_{18}H_{120}O_5$.

Von derselben wurden dargestellt das

Silbersuccinoabietinat: $C_{18}H_{118}Ag_2O_5$
Bleisuccinoabietinat: $C_{18}H_{118}PbO_5$.

Beim Behandeln der Succinoabietinsäure mit schmelzendem Kali entsteht Bernsteinsäure, beim Behandeln mit alkoholischem Kali wurden eine Säure: Succinosilvinsäure und ein Alkohol: Succinoabietinol erhalten.

Die Succinosilvinsäure ist amorph und schmilzt bei 95° C., sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und wässeriger Kaliumcarbonatlösung. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{24}H_{36}O_2$.

Das Succinoabietinol wurde als voluminöses, blendend weisses, krystallinisches Pulver erhalten von der Zusammensetzung $C_{40}H_{60}O_2$ und dem Schmelzpunct 124° C.

Der in Alkohol unlösliche Antheil des Succinits, das Succinin Berzelius, wurde zunächst mit einer grossen Anzahl von Lösungsmitteln behandelt. Sie blieben indessen sämmtlich mit Ausnahme von Chloroform und Schwefelkohlenstoff ohne Einwirkung. In den beiden letzteren schwillt das Succinin bedeutend an, es wird indessen nur sehr wenig gelöst. Durch Verseifen mit $^1/_2$ %ig. alkoholischer Kalilauge erhielt Verf. Bernsteinsäure (7,8 %) und einen Harzalkohol, welchen er Succinoresinol nennt; das Succinin ist somit als der Bernsteinsäureäther des Succinoresinols anzusehen.

Das Succinoresinol bildet ein hellgelbes Harz, welches sich in der Wärme in metallglänzenden Fäden ausziehen lässt. Die Elementaranalyse ergab $(C_{12}H_{20}O)^n$. Beim Auflösen der Kalischmelze des Succinoresinols in verdünnter Schwefelsäure wurde

eine flüchtige Säure frei, deren Geruch sehr an Baldriansäure oder an Buttersäure erinnerte.

Die Untersuchung der übrigen eingangs erwähnten Bernsteinarten ergab im Vergleich zum Succinit folgendes:

Gedanit hat dieselbe Zusammensetzung wie Succinit, ist aber schwefelfrei. Glessit scheint mit Succinit in der Zusammensetzung übereinzustimmen.

Statt Borneol enthält derselbe jedoch einen anderen flüchtigen Körper, dessen Geruch sehr an Carvol erinnert. Die Zusammensetzung des Allingits differirt von derjenigen des Succinits, namentlich enthält derselbe weder Borneol noch Bernsteinsäure, dagegen Schwefel. Die daraus dargestellte Harzsäure stimmt mit der Succinoabietinsäure nicht überein.

Amarantaceae.

Amarantus polygamus ist nach Mittheilung des jüngst nach Tanga gegangenen Arztes Bärwald [1]) ein Heilmittel gegen die gefürchtete Hämaturie im Gefolge der perniciösen Fieber. Wenige Stunden nach dem Trinken einer Abkochung der Wurzel der genannten Pflanze soll das Bluten verschwinden und gleichzeitig die Körpertemperatur sinken. Das Mittel ist schon 1873 von Doury erwähnt worden.

Amygdalaceae.

Versuche von Adolf Rising [2]) über die *Beeinflussung des Emulsins in den bitteren Mandeln durch höhere Temperatur* thun dar, dass die Grösse der Einwirkung auf Amygdalin kaum herabgesetzt wird, wenn man die Mandeln vor dem Schälen eine Minute lang kocht oder selbst in Wasser von 100° bis zur Abkühlung auf 20° liegen lässt. Zwei bis fünf Minuten langes Kochen macht einen erheblichen Theil des Emulsins unwirksam. Gegen die Einwirkung trockener Wärme ist das Emulsin noch weniger empfindlich. Bittermandelkleie, die eine Stunde lang einer Temperatur von 75—80° ausgesetzt wurde, zersetzt ebensoviel Amygdalin wie eine gleiche Menge nicht erhitzter Kleie.

Anacardiaceae.

Anacardium occidentale. Ammonium anacardicum acidum, die Ammonverbindung der β- und δ-Harzsäure aus Anacardium occidentale, bildet eine teigartige, leicht in Weingeist lösliche Masse. Die Zusammensetzung ist nach Gawalowsky [3]) $C_{44}H_{62}O_7(NH_3)_2$. Zu Haarfärbezwecken ist nur die vorliegende Verbindung brauchbar, da das γ-Harz die Haare verklebt. Als Entwickler für Anacardschwarz empfiehlt Gawalowsky Eisenvitriol oder apfelsaures Eisen.

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 195. 2) Nord. Farm. Tidskr. No. 19, pag. 395. 3) Ber. von E. Merck 1894, Jan.

Ueber *Rhus-Toxicodendron* theilt Lloyd [1]) mit, dass durchaus nicht alle Personen gegen die lebende Pflanze oder frisches Kraut empfindlich sind. Er hat eine grosse Anzahl Arbeiter kennen gelernt, welche die Blätter abpflücken, verpacken, zu Extract verarbeiten konnten etc., ohne die geringsten Beschwerden zu empfinden. Andererseits ist ihm ein Fall von Idiosynkrasie gegen trockenes Kraut vorgekommen, so dass er bei der Verarbeitung desselben grosse Vorsicht empfiehlt.

Apocynaceae.

Ueber *Acokanthera-Arten, die zu Pfeilgiften benutzt werden,* von L. Lewin [2]). Die Pfeilgifte der wilden Völkerschaften lassen sich im Allgemeinen in Herzgifte, Krampfgifte und lähmende Gifte eintheilen. Am gefährlichsten sind die ersteren, zu denen auch das Wabajo-Pfeilgift gehört; zu den Giften der zweiten Gruppe gehören die Strychnospräparate, zu denjenigen der dritten das Curare. Die Herzgifte aber sind diejenigen, welche, wenn sie einmal zur vollen Wirkung gekommen sind, keine Hoffnung auf Wiederherstellung lassen. Man begegnet ihnen in Ostasien und Afrika. Auf dem Gebiete von Erythraea bis zum Wendekreis bereitet man das Pfeilgift aus Acokanthera-Arten, von denen sich eine, Acokanthera Deflersii Schweinfurth, auch in Arabien findet; in Afrika wird hauptsächlich A. Schimperi zur Bereitung des Pfeilgiftes benutzt; ferner wird A. Ouabaïo als Stammpflanze desselben angegeben, doch wird die Existenz der letzteren Art angezweifelt. Alle diese Arten enthalten nach den Untersuchungen des Vortragenden Ouabaïn, ein amorphes Glykosid, welches in Alkohol und Wasser leicht löslich ist, durch Aether aber ausgeschieden wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll grüner Fluorescenz, welche eins der hauptsächlichsten Charakteristika dieses Glykosides bildet. Durch längeres Kochen mit Salzsäure scheidet sich daraus ein in Alkohol löslicher Körper ab, den Lewin Carissol genannt hat; derselbe wirkt bei Thieren anders als Ouabaïn. Das Ouabaïn Lewin's unterscheidet sich aber in mehreren Puncten von dem von Arnauld aus Acokanthera Schimperi isolirten Ouabaïn. Lewin betrachtet es als das Hauptcharakteristicum des seinigen, dass dasselbe auf den Thierkörper genau in derselben Weise reagirt, wie die Droge selbst. Die Wirkung äussert sich schon nach Bruchtheilen von Milligrammen durch Erbrechen, Vermehrung der Herzschläge, dann Verminderung derselben und plötzlichen Herzstillstand; durch die Lähmung der Athmung geht daneben das Bild des Lufthungers einher. Die Frage, ob das Ouabaïn sich zur arzneilichen Verwendung eignen wird, bejaht Lewin. Unter der Voraussetzung, dass die pharmaceutische Kunst dem Arzte eine Sicherheit für die Anwendung von Bruchtheilen von Milligrammen biete, könnten auch so stark

1) Amer. Drugg. and Pharm. Record. 1894. Vol. XXV. 197 2) Ber. d. pharm. Ges. 1894. 29; Pharm. Ztg. 1894, 102.

wirkende Mittel wie dieses in die Therapie eingeführt werden. Sei doch die früher niedrigste Maximaldosis der Pharm. Germ. II von 1 Milligramm im D. A. B. durch die Einführung von Hyoscinum hydrobromic. auf ein halbes Milligramm herabgegangen und sie müsse bei der Einführung des Ouabaïns noch weiter hinabgehen. Die Gefährlichkeit, welche die Nothwendigkeit so minimaler Dosen mit sich bringt, würde aber z. Th. verringert werden, wenn man die Rohdrogen, das Holz von Acokanthera Schimperi und Acokanthera Deflersii in Substanz anwenden würde. Indicirt ist das Mittel dort, wo der Arzt eine noch stärkere Wirkung auf das Herz, als es durch Digitalis geschieht, erzielen will.

Apocynum cannabinum. Glinsky[1]) hat Versuche über Apocynum cannabinum L. als *Ersatzmittel der Digitalis* angestellt. Dass das Mittel bei Wassersuchten im Gefolge von Herzfehlern gute Dienste leistet, ist übrigens den amerikanischen Aerzten schon seit Decennien bekannt. Ob es wirklich die unangenehme cumulative Wirkung des Fingerhutes nicht besitzt, müssen weitere Versuche lehren. Das darin vorhandene als Herzgift wirkende Glykosid ist schon früher von Schmiedeberg isolirt worden.

Strophanthus. Die als *glatte Strophanthussamen* bezeichneten Samen aus dem westlichen Afrika sind nach den neuesten Untersuchungen von Franchet[2]) ohne Zweifel die Samen von Roupellia grata, welche als Untergattung von Strophanthus zu betrachten ist, so dass die Pflanze nun den Namen Strophanthus gratus erhalten hat. Franchet glaubt jedoch, dass ein Theil dieser Samen von Strophanthus Tholloni abstammt, einer verwandten Art, die in demselben Gebiete vom Aequator bis 5° n. Br. vorkommt.

Franchet hat in den Nouvelles Archives du Museum[3]) eine illustrirte *Monographie der Gattung Strophanthus* gegeben. S. Boivini H. Baill., S. Tholloni Franch. und S. Courmonti Sacl. sind dadurch bemerkenswerth, dass an den Lappen der Blumenkrone schweifförmige Anhänge nicht existiren. Die Kronenlappen sind bei S. Boivini ganz stumpf, während sie bei S. Barteri und S. congoensis kaum grösser als 1/2 Zoll sind; bei S. parviflorus Franche und S. amboensis Engl. und Pax, ebenso bei S. congoensis Fr. sind sie etwa 1 1/2 Zoll, bei S. bracteatus dagegen fast 6 Zoll lang. S. Tholloni besitzt die langgeschwänzten Antheren der Sectio Roupellia, ausserdem finden sich lange, sich schmälernde Schuppen in dem Blüthenhalse, fast von der Länge der Blumenkrone. Zwischen dem Vorhandensein des das Connectiv krönenden Anhanges und der glatten oder haarigen Beschaffenheit des Samens scheint ein enger Zusammenhang zu bestehen, und nur die afrikanischen Arten, denen er fehlt, S. gratus und S. Tholloni, liefern die glatten Strophanthussamen des Handels.

Tabernanthe Iboga Baill. Die Icones plantarum von Kew bringen eine Abbildung von Tabernanthe Iboga, Baill., der Bocca-

1) Semaine médicale 1894 No. 22, 180. 2) Journ. de Botan. VIII, 201.
3) durch Pharm. Ztg. 1894, 812.

wurzel des inneren Afrikas. Es ist dies eine Apocynee, deren Wurzel 1883 von Hugo Müller unter dem angegebenen Namen nach Kew geschickt wurde. Sie wird am unteren Kongo von den Eingeborenen als Fiebermittel geschätzt. Nach Baillon ist sie unter dem Namen Iboga bekannt, wird von den Elephantenjägern Abona und von den Eingeborenen von Gaboon Obonete genannt. In Gaboon werden ihr berauschende und erregende Wirkungen zugeschrieben, namentlich gilt sie auch als Aphrodisiacum. Botanisch steht sie der Gattung Tabernaemontana sehr nahe, der Unterschied liegt in der Form der Carpellen [1]).

Aquifoliaceae.

Ilex aquifolium. Wird die Rinde von Ilex aquifolium mit Aether extrahirt und der Verdampfungsrückstand mit alkoholischem Alkali verseift, so erhält man einen Körper, der aus Alkohol krystallisirt, farblose, bei 182—183° schmelzende Nadeln bildet. Dieser Körper ist ein bisher nicht bekannter Alkohol. Er löst sich in kaltem Aethylalkohol schwer (nur zu 1,8 %) und ist in Wasser unlöslich. Im Vacuum lässt er sich nur theilweise sublimiren. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{35}H_{60}$. Der Alkohol, welchem Schneegans und Bronnert [2]) den Namen Ilicen geben, ist in der Ilex-Rinde an Fettsäuren gebunden. Ilicen liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat. Des weiteren wurde ein Dipropionylilicen dargestellt, eine Benzoylverbindung konnte nicht erhalten werden. Das Diacetylilicen schmilzt bei 219,5°. Das Ilicen hat schon Personne in Händen gehabt, ohne jedoch die Natur und Eigenschaften dieses Körpers festgestellt zu haben.

H. Kunz-Krause [3]) liefert Beiträge zur *Kenntniss der Ilex paraguayensis*, der sogenannten *Maté*. Verf. giebt zunächst eine genaue Beschreibung des Maté-Baumes, ferner der umfangreichen Cultur desselben, sowie der bisher über die Maté in der Litteratur bekannten Arbeiten und suchte festzustellen, ob Ilex paraguayensis wie Ilex aquifolium Ilixanthin enthält und ob die Matégerbsäure mit der Kaffeegerbsäure identisch ist oder nicht. Die vom Verfasser zur Isolirung der Matébestandtheile eingeschlagene Methode ist folgende: Die gemahlenen Matéblätter werden zunächst mehrmals im Percolator mit Alkohol ausgezogen, hierauf wiederholt mit Wasser und schliesslich mit Wasser, dem Baryumhydroxyd zugesetzt, ausgekocht. Der alkoholische Auszug ergab nach dem Abdestilliren des Alkohols ein schwarzgrünes, weiches Extract. Dasselbe wurde zum Zwecke möglichster Entfernung von Chlorophyll und Wachs etc. mit Aether behandelt und der Rückstand schliesslich mit Wasser ausgezogen. Der concentrirten wässerigen Lösung wurde das Coffeïn durch Chloroform entzogen und hierauf die

1) Pharm. Journ. Transact., Dec. 1, p. 436. 2) Vortrag von E. Schaer auf der 66. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte; Apoth. Ztg. 1894, 762.
3) Archiv der Pharm. 231, 613.

vom Coffeïn befreite Lösung in zwei Fractionen mit neutralem Bleiacetat gefällt. Bei der Verarbeitung dieser Bleiniederschläge ergab sich nach dem Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure nur Matégerbsäure, nicht das Ilixanthin, welches nach den Untersuchungen von Rochleder sich in Ilex aquifolium findet und immerhin so als Bestandtheil von Ilex paraguayensis nicht ausgeschlossen war. Verfasser, der ursprünglich die Maté auf Cholin zu prüfen bezweckte, konnte durch neutrale Lösungsmittel wie Wasser und Alkohol nichts von dieser Base der Maté entziehen, während allerdings die mit Baryumhydroxyd hergestellten Auszüge reichliche Mengen von Cholin ergaben, woraus zu entnehmen ist, dass im Maté kein vorgebildetes, sondern nur gebundenes Cholin vorkommt. — Ausser der Matégerbsäure und dem Cholin gelang es dem Verfasser noch einen reducirenden Zucker zu isoliren. Werden nämlich die durch Auskochen des Maté mit Wasser erhaltenen Auszüge auf dem Wasserbade concentrirt, und wird das so gewonnene weiche Extract durch Ausfällen mit Alkohol von den Pectinsubstanzen befreit, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols ein Gemisch von Matégerbsäure und reducirendem Zucker. Um dieses zu trennen, wird die wässerige Lösung erst mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat gefällt. Hierdurch wird die Gerbsäure abgeschieden, während der Zucker in Lösung bleibt. Entbleit man nunmehr das Filtrat vom zweiten Bleiniederschlage durch Schwefelwasserstoff, engt ein, fällt abermals mit Bleiacetat unter vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniak die letzten Spuren von Gerbsäure aus, entbleit wiederum, so erhält man schliesslich nach dem Entfärben mit Thierkohle den mit Natriumsulfat gemischten reducirenden Zucker. Durch Alkohol lässt sich der Zucker von dem Natriumsulfat trennen und bildet dann eine farblose, gummiartige Masse, welche optisch inactiv ist. Der Zuckergehalt des Maté beträgt 2—5 %, der Gehalt der Gerbsäure schwankt zwischen 4,1—20 %, während der besonders an wasserlöslichen Kalium- und Magnesiumsalzen reiche Procentgehalt wasserlöslicher Substanzen, wie bereits Robbins dargethan, 30—36 % beträgt. Dass die Matégerbsäure mit der Kaffeegerbsäure identisch, was von Rochleder schon angenommen wurde, konnte auch Kunz-Krause bestätigen. Nicht bloss in einer Reihe von charakteristischen Reactionen zeigten beide Säuren ein gleiches Verhalten, sondern auch in ihrem Verhalten gegen concentrirte Kalilauge, wobei die gut charakterisirte Dioxyzimtsäure entstand. Diese Dioxyzimtsäure vermag mit zweiwerthigen Metallen neutrale, ein- und zweibasische Salze zu liefern und giebt bei der Oxydation mit Salpetrigsäure haltiger Salpetersäure als weitere Spaltungsproducte neben Brenzcatechin Oxalsäure und Blausäure. Sie zeigt ferner ein den übrigen aromatischen Oxysäuren analoges Verhalten, indem sie beim Erhitzen auf 200° ihre Carboxylgruppe abspaltet und *m-p* Dioxystyrol liefert, welches in seinen Eigenschaften und Reactionen mit seinem Monomethyläther, dem Hesperetol übereinstimmt.

Araliaceae.

Aralia quinquefolia. Die *Cultur von amerikanischem Ginseng*, dessen-Wurzel bekanntlich in China grossen Ruf als Tonicum geniesst, scheint nach Mittheilungen von Trimble[1]) in mehreren Staaten der Union nicht ohne Erfolg begonnen zu sein. Einer ausgedehnteren Cultur steht freilich der Umstand im Wege, dass die aus Samen gezogenen Pflanzen erst nach mehreren Jahren brauchbare Wurzeln liefern. Nach den von J. W. Sears in Kentucky gewonnenen Erfahrungen keimen die Ginsengsamen unter günstigen Bedingungen in 6 Monaten und liefern bereits zweijährige Pflanzen verkäufliche Wurzeln, die allerdings bei einem längeren Wachsthum als zwei Jahren weit grösser werden. Am besten gedeiht der Ginseng in feuchtem, fruchtbarem Boden in leicht beschatteten Wäldern. Er bedarf des Lichtes und kann sumpfiges Terrain nicht vertragen, wenn er auch die Feuchtigkeit liebt. Die besten Wurzeln erzielt man aus Sämlingen, die erst in zwei Jahren, dann aber recht reichlich blühen. Manche Pflanzen bringen 75—100 Beeren oder 150—200 Samen, andere tragen nur wenige Beeren. Die Wurzel einer 11jährigen Pflanze hatte 11 Zoll im Umfange, war 15 Zoll lang, wog 9 $^{3}/_{4}$ Unzen und repräsentirte einen Werth von 8 M., da das Pfund 16 M. kostet. Nach einer Mittheilung von G. Stanton[2]) aus Summit Station in Newyork dauert das Keimen der Samen in der Regel 18 Monate. Uebrigens halten die meisten Ginsengzüchter die Art der Behandlung der Ginsengpflanzen geheim.

Aristolochiaceae.

Asarum canadense. Das aromatisch-bittere, etwas viereckige Rhizom zeigt nach der Beschreibung von E. S. Bastin[3]) in Abständen von etwa 12 mm hervorragende, mehr oder weniger schiefe Narben und trägt an seiner Unterfläche meist von Internodien ausgehende, fast einfache Wurzeln von 60 mm Länge. In frischem Zustande hat das Rhizom 5—6 mm Durchmesser und 10—20 cm Länge, getrocknet ist es dünner, fein runzelig, aussen braun, innen weiss oder bräunlich. Die Holzzone ist sehr dünn, aus 10—14 kurzen, keilförmigen, in einem einzigen Kreise angeordneten Gefässbündeln gebildet, die oft von ungleicher Grösse und verschieden weit von einander entfernt sind. In den Phloëmtheilen der Bündel sind keine fibrösen und im Xylem ausser Tracheen und Tracheïden von kleinem Kaliber keine verholzten Elemente vorhanden. Nach aussen wird der Kreis der Gefässbündel durch eine Zone Parenchymzellen umgeben, die beträchtlich kleiner als die der äusseren Rinde sind und eine Cylinderscheide bilden. Die Epidermis persistirt auch an alten Rhizomen; Korkbildung findet nicht statt. Auf der Epidermis finden sich

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 399. 2) Pharm. Era 1894, 254.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 574.

zerstreute einfache Haare, die aus mehreren länglichen Zellen bestehen. Unter der Oberhaut liegen verschiedene Schichten von Collenchymzellen, die im Querschnitt gewöhnlich tangential verlängert sind. Im Rindenparenchym und in dem grossen Marke kommen Oelzellen vor; auch ist reichlich feinkörnige Stärke vorhanden; die Stärkekörnchen sind meist zu 2—3—12 vereinigt, das subcentrale Hilum ist unansehnlich. Die 1 mm im Durchmesser habenden Wurzeln haben ein dickes Rindenparenchym, die Zellen enthalten Stärkemehl, einzelne Oel. Das centrale Radialbündel ist nicht dicker als die Rinde.

Bragantia Wallichii R. Br. (Alpama siliquosa Lam.). D. Hooper[1]) hat die in Hinterindien als Mittel gegen den Biss giftiger Schlangen in hohem Ansehen stehende Wurzel dieser an der Küste von Malabar und Travancore wachsenden Aristolochiee untersucht. Von der Pflanze benutzt man den Saft der Blätter mit der Wurzel von Acorus Calamus gemischt oder die Wurzel mit Citronensaft verrieben oder die ganze Pflanze mit Oel äusserlich als Cataplasma bei inveterirten Geschwüren und die Wurzel in heissem Wasser innerlich gegen Schlangenbiss. Bragantia Wallichii ist ein Strauch mit lanzettlichen, 5—8 Zoll langen und 1½—2 Zoll breiten, an der Basis 3nervigen Blättern, die Blüthen stehen in kleinen, unregelmässigen, wenigblumigen Trugdolden; die Röhre des Perianths ist glatt, die Lappen spitzig; Antheren 9, triadelphisch; Pistill kurz; Frucht eine 3—4 Zoll lange, runde Kapsel, die 3kantige, tiefgrubige Samen einschliesst. In Britisch und Holländisch Indien kommen drei Species vor, von denen B. tomentosa Blume durch grosse Bitterkeit sich auszeichnet und von den Javanesen als Emmenagogum benutzt wird. Die Wurzeln von B. Wallichii sind hellbraun, stark verflochten, von etwa 1 Zoll Durchmesser an der dicksten Stelle; die dünne Rindenschicht ist weich und korkig, leicht mit dem Nagel zu entfernen. Auf dem Querschnitt erscheint das Holz strahlenförmig in dünne keilförmige Massen zerfallend, die in manchen Fällen vom Cambium bis zum Centrum verlaufen; ein eigentliches Mark ist nicht vorhanden, und das Parenchym bildet mit den keilförmigen Holzbündeln abwechselnde Schichten. Das Holz ist gelbbraun und besteht aus langen Holzzellen und einzelnen porösen Gefässen, das fast weisse Parenchym enthält viel Stärke. Die ältere Angabe von Maxwell, dass das Holz im Stamme sehr excentrisch angeordnet sei, mit unregelmässigen, sich seitwärts ausdehnenden Zonen, was auf einen Klimmstrauch deuten würde, hat Hooper nicht bestätigt gefunden. Die Wurzel riecht terpenthinähnlich und schmeckt widrig bitter. Sie enthält ein neutrales Harz und eine in Aether lösliche goldgelbe Harzsäure, die mit dem von Hesse in Aristolochia argentina, von Warden in A. indica und von Hooper neuerdings in A. bracteata aufgefundenen Aristin nicht identisch ist, ein in Alkohol, Aether und Chloroform lös-

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1265, 231.

liches Alkaloïd, das ein sehr bitter schmeckendes, krystallisirendes Salz giebt, in grossen Massen (3,43 %), einen reducirenden Zucker (Dulcit?), Amylum und andere mehr indifferente Bestandtheile.

Asclepiadaceae.

Gymnema silvestris. Neuerdings kommen, wie von Oefele in Allg. med. Centr.-Ztg. [1]) mittheilt, durch Merck auch die Blätter, die Träger der Säure in den Handel, und können in Speciesform besonders Diabetikern und anderen chronisch Kranken gegen den bei ihnen häufig auftretenden bitteren Geschmack empfohlen werden. (Es dürfte sich für diesen Zweck die Darreichung der Blätter in Form comprimirter Tabletten à 0,5 g besonders eignen.)

Suchannek und Rabow [2]) haben durch sorgfältige Untersuchungen gefunden, dass den Blättern von Gymnema silvestris ebenso wie der daraus dargestellten Gymneminsäure, ein temporäres Aufheben der Geschmacksempfindung für süss auf die Dauer von 1 bis 2 Stunden zwar zukomme, dass jedoch die Geschmacksempfindung für bitter nur so wenig abgeschwächt werde, dass man das Mittel als Corrigens für bittere Medicamente nicht empfehlen könne. Uebrigens seien die Gymnemablätter selbst von bitterem Geschmack. Die Empfindung für sauer, salzig und adstringirend wird durch das Mittel gar nicht beeinflusst.

Aurantiaceae.

Aegle Marmelos Correa, über welche Pflanze A. Badakow [3]) berichtet, erreicht in Colombo und auf Java die Höhe von 8—12 Meter. Die reife Frucht ist sphärisch, oval, selten birnförmig, erreicht im Durchmesser bis 10 cm. Das Epicarpium ist sehr hart und holzig, das Mesocarpium saftig und schleimig, ohne scharf begrenzte Scheidewände und enthält die Samen. Die letzteren sind sphärisch, besitzen eine hellbraune Hülle und sind mit weissen, 2—4 mm langen, Schleim enthaltenden Haaren bedeckt. Die Hauptmasse der Samen besteht aus zwei, eng aneinander liegenden Keimblättern. Die Zellen der Epidermis sind unregelmässig vieleckig, ohne Intercellularräume. Spaltöffnungen befinden sich in Menge auf der Oberfläche der Epidermis. Es folgt dann eine aus 10—15 Reihen bestehende Parenchymschicht mit deutlichen Intercellularräumen. In dieser Schicht liegen zahlreiche Drüsen, welche ätherisches Oel enthalten. Hieran schliesst sich eine 60—70 Reihen breite Sclerenchymschicht an, deren Zellen stark verdickt sind und im Polarisationsstrahl eine Doppelbrechung zeigen, wie es bei den Bastzellen der echten Chinarinde der Fall ist. Nun folgt wiederum ein Parenchymgewebe, welches zum Centrum hin lockerer wird. Als Zellinhalt lässt sich hier Hesperidin nachweisen; die in dieser Schicht vorkommenden Ge-

---

1) durch Apoth. Ztg. 1894, 123. 2) Therap. Monatsh. 1894, No. 8.
3) Dissert. Moskau durch Pharm. Post 1894, 120.

fässbündel sind unter bedeutenden Winkeln nach verschiedenen Richtungen vertheilt. Der centrale Fruchtstand besteht aus einem Parenchymgewebe, welches einen Ring von 10—20 Gefässbündeln einschliesst. Das Endocarpium erscheint mikroskopisch als feste, elastische, röthliche Membran; von der Aussenseite ist sie glänzend und glatt, von der Innenseite bildet sie ein organisches Ganzes mit dem Gewebe des Mesocarpiums; an der Grenze, wo dieses letztere in das Gewebe des Endocarpiums übergeht, befinden sich kleine Drüsen, Behälter von ätherischem Oel, welche bei Citrus nicht vorkommen. (Innere Fruchtdrüsen.) Die Samen sind aus neun verschiedenen Schichten gebildet. Das Endosperm enthält Aleuronkörner. Zu den Beimengungen der Fructus Bel gehören: 1. die Früchte der Ferronia Elephantum Correa — zu unterscheiden durch die einfächerige Scheinfrucht; 2. die Rinde der Garcinia Mangostana; 3. Cortex Granati fructus — an dem Reichthum an Gerbstoff und an den grossen Verschiedenheiten des inneren Baues zu erkennen. Die Droge ist ein sehr gutes Mittel bei einfachem und chronischem Magen- bezw. Darmkatarrh; bei tuberkulosen Dysenterien ist sie wirkungslos. Die gute Wirkung ist wahrscheinlich auf den Schleimgehalt zurückzuführen. Angewendet wurde ein Decoct von 8:180.

Citrus Limonum. Zur Aufbewahrung von Citronen wurde folgende wenig umständliche Methode mit vielem Erfolg angewendet: Man reibt die Citrone mit einem in reines Paraffinöl getauchten Wattebäuschchen gründlich ab und wickelt die Frucht alsdann in Stanniol. In einem Blechkasten, bei gewöhnlicher Stubentemperatur aufbewahrt, halten sich so behandelte Früchte lange Zeit unverändert [1]).

Citrus Aurantium. Für die Beurtheilung der Qualitätsbeschaffenheit einer expulpirten, also vom Mark befreiten *Pomeranzenschale* kommt, wie Caesar und Loretz [2]) ausführen, in erster Linie auch die Farbe mit in Betracht. Je hellfarbiger, also je unveränderter in ihrer ursprünglichen Farbe eine expulpirte Pomeranzenschale nach der für die Bearbeitung nothwendigen Erweichung mit Wasser sich zeigt, desto bessere, rein schmeckendere Auszüge liefert dieselbe, während eine dunkle Färbung entweder auf eine allzu starke Erweichung beim Ausschälen oder auf ein mehrjähriges Alter bei ungeeigneter Aufbewahrung zurückzuführen ist. Auszüge mit solcher Waare besitzen immer einen fauligen, unangenehmen Bittergeschmack, welchem die Feinheit des Aromas der bitteren Pomeranzenschale vollständig abgeht.

Berberidaceae.

Unter allen Berberis-Arten soll die in Ostindien einheimische *Berberis lycium* den höchsten Berberingehalt und somit die höchste tonische Wirkung besitzen. In Indien wird aus den zer-

1) Pharm. Ztg. 1894, 155. 2) Geschäftsbericht 1894, Sept.

schnittenen Wurzeln und Zweigen dieser Pflanze ein Fluidextract hergestellt, welches den Hauptbestandtheil des hochgeschätzten „rusot“ bildet. Das vorzugsweise in den äussersten Zellgeweben der B. lycium enthaltene bittere Princip stellt zweifellos das beste Schutzmittel gegen die Angriffe der Thiere dar [1]).

Podophyllum peltatum. Eine pharmakognostische Studie über das *Rhizom von Podophyllum* giebt Edson S. Bastin [2]). Die Podophyllumrhizome wachsen horizontal oder fast horizontal 2—3 Zoll unterhalb der Erdoberfläche und können in günstigem Boden (reichem Waldboden) die Länge von nahezu 1 m erlangen. Abgesehen von den knotigen Anschwellungen in Zwischenräumen von 6—15 cm sind sie fast cylindrisch. Die Anschwellungen tragen hier und da Seitenäste, die dem Hauptstamme verwandt sind, und aus ihrer Nachbarschaft entspringen die meisten Wurzeln, die das Rhizom trägt. Dieses verlängert sich vermittelst einer Axillarknospe in der Nähe seiner Spitze, stirbt aber an der Basis ab, sobald es 0,6—0,9 m lang geworden ist, woraus sich das Fortschieben der Pflanze und die Bildung von Kolonien in Folge der Verzweigung des Rhizoms erklärt. Zwischen den angeschwollenen Knoten kommen die eckigen Narben von abgestorbenen Knospenschuppen vor und um die grossen, kreisrunden Narben an den oberen Seiten der Knoten findet sich eine Reihe dicht stehender Narben, die ebenfalls die Narben von Knospenschuppen sind. Die kreisrunden Narben sind entweder becherförmig oder mit einer centralen Elevation versehen; die ersten sind die Narben der zu Grunde gegangenen Stiele, die zweiten die der abgefallenen Wurzelblätter. An Rhizomen, die im Spätherbst oder in der ersten Zeit des Frühlings gesammelt sind, finden sich deutliche Endknospen, in denen man beim Längsschnitt im Innern entweder einen Stamm mit einem Paare gegenständiger Blätter und einer schon gebildeten Blüthenknospe erkennt oder nur ein zusammengefaltetes Wurzelblatt, das eine kleine Knospe umhüllt, antrifft. Nach dem Abfallen des Blattes im Sommer bildet diese Knospe die oben beschriebene Elevation in der Narbe. Eine andere kleine Knospe, die zur Fortsetzung des Wachsthums des Wurzelstockes unter der Erde dient, findet sich auf der Unterfläche des Rhizoms in der Achsel einer der Knospenschuppen; auch finden sich andere für die Verzweigungen bestimmte kleine Knospen. Die Wurzeln haben in frischem Zustande einen Durchmesser von etwa 0,2 cm und eine Länge von 12—15 cm. Auf dem Querschnitte des Rhizoms unterscheidet man ein grosses Mark, einen Kreis von Holzbündeln, die selbst bei sehr alten Rhizomen nur wenig länger in der radialen als in der tangentialen Richtung sind, eine dicke Rinde, die vorzugsweise aus Parenchym besteht, aber hier und da kleine Gefässbündel und eine dünne Schicht nicht sehr entwickelten Collenchyms

1) Amer. Drugg. and pharm. Record 1894, 184.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 417.

innerhalb der Epidermis oder des Korkes, der diese vertritt, zeigt. Die Gefässbündel stehen nicht in bestimmter Entfernung von einander; einzelne sind ganz isolirt und seitlich von ihren Nachbarn durch breite Parenchymschichten getrennt, andere stehen zu 2, 3 und 4 eng zusammen. Auch die Grösse wechselt; die Zahl beträgt durchschnittlich 20, kann aber bis auf 36 steigen. Ganz anders verhalten sich die Gefässbündel in dem Siele, wo sie nicht kreisförmig angeordnet, sondern ohne scheinbare Ordnung zerstreut liegen, so dass man an die Stiele von Monokotyledonen erinnert wird. Die Korkzellen des Rhizoms werden von der unmittelbar unter der Oberhaut belegenen Schicht Collenchymzellen gebildet; es handelt sich nur um wenige, gewöhnlich drei oder 4 Reihen, da die Oberhaut bald reisst, und dann weitere Korkbildung nicht stattfindet. Die Parenchymzellen enthalten reichlich Stärkekörnchen. In den Gefässbündeln allein findet Verholzung statt, die sich auf die Gänge des Xylems fast beschränkt. Diese sind von mässiger Grösse, einzeln oder zu wenigen in Gruppen vereinigt, die kleinsten an der Innenseite des Bündels, alle retikulirt oder treppenförmig. In dem inneren Theile des Bündels finden sich hier und da Spiralgefässe. Das übrige Gewebe des Xylems besteht hauptsächlich aus Holzparenchym. Im Phloëm der Bündel sind Siebröhren von mässiger Grösse vorhanden; in alten Rhizomen sind die Wandungen vieler Zellen des Phloëms kollabirt und runzelig. In der äusseren Partie des Phloëms finden sich manchmal einzelne Zellen von grösserem Durchmesser mit etwas verdickten und verholzten Wänden, die im Längsschnitte als eine einzige Reihe länglicher Zellen erscheinen und wohl als unvollkommen entwickelte Bastfasern anzusehen sind. Sie enthalten Amylum, jedoch weniger reichlich als das Rindenparenchym. Der centrale Theil des Rhizoms ist mitunter ganz parenchymatös, die Endodermisscheide besteht aus fast regelmässig angeordneten Zellen mit etwas dunkleren radialen Wandungen, sämmtlich etwas in tangentialer Richtung verlängert; dies gilt auch für die etwas grösseren Zellen des Pericambium. Die Podophyllumstärke ist kleinkörnig; manche Körner sind einfach und sphärisch, manche andere an einer oder mehreren Stellen abgeplattet. Viele grosse Körner sind mehr oder weniger lappig und als zusammengesetzt nachzuweisen; das Hilum ist central. Besondere Sekretionszellen und intercellulare Sekretbehälter sind nicht vorhanden; das Harz ist in den von Alkannin tief roth gefärbten Zellen vorhanden, und zwar in allen Geweben, wenn auch das Gewebe der Gefässbündel die intensivste Färbung zeigt.

Unter dem Namen *Podophyllinharz* kommen Producte in den Handel, welche durch Beimengungen gepulverter Podophyllumwurzel und durch erdige Bestandtheile stark verunreinigt bezw. verfälscht sind. Gravill und Sage [1]) geben daher als Resultat

1) Pharm. Journ. Transact. durch Pharm. Ztg. 1894, 82.

eingehender Versuche an, dass Muster, welche mehr als eine Spur von in Alkohol unlöslichen Bestandtheilen enthalten und bei der Veraschung erheblich mehr als 0,5 % anorganischer Substanzen ergeben, als verfälscht bezw. verunreinigt anzusehen seien.

Cacteae.

In *Cactus grandiflorus* haben Sharp und Hoseason[1]) weder Alkaloïde noch Glykoside constatiren können. Durch Maceration mit reinem Petroleumäther wurde ein dem japanischen Wachs ähnlicher Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 38,5° C. festgestellt wurde. Ausbeute 3,634 %. Absoluter Aether extrahirte 1,940 %, welches Extract hauptsächlich aus Harzsäuren und wasserfreien Harzen zusammengesetzt war, die wahrscheinlich die Rolle der Glykoside in Bezug auf therapeutische Wirkung spielen. Absoluter Alkohol liefert 0,982 % Extract, welcher aus Harz und Farbstoff besteht. Chloroform liefert 0,112 %, bestehend aus Wachs, Pigment und Tannin. Ein Glykosid oder Alkaloïd konnte durch keins der Extractionsmittel aufgefunden werden. Der wässerige Auszug fluoresciert und enthält 7,58 % Pektin und 7,028 % Schleim. Caseïn und Fibrin konnten nicht nachgewiesen werden. Die Cellulose betrug 2,375 %, das Lignin 21 %. Stärke war nur sehr spärlich vorhanden. Die Asche enthält keine besonderen Bestandtheile. — Physiologische Effecte konnten an den Harzen nicht nachgewiesen werden, insbesondere keine Digitaliswirkung. Dass Cactus grandiflorus diuretisch wirkt, wird von Sharp und Hoseason nicht in Abrede gestellt.

Ueber *Cacteenalkaloïde* aus Anhaloniumarten s. Alkaloïde (Org. Verbdgn.).

Caesalpinaceae.

Acacia. Ueber die *Zusammensetzung der löslichen Gummiarten* berichtet eingehend G. Martina[2]). Die Gummiarten bestehen zum grössten Theile, einige sogar vollständig aus den Anhydriden von zwei Glykosen, einer Hexaglykose und einer Pentaglykose. Es ergiebt sich das aus dem Umstande, dass man aus ihnen Galaktose und Arabinose darstellen kann. Ob das, was wir als Arabinose bezeichnen, eine einzige Zuckerart darstellt, oder nur eine Gruppe von mehreren Arten, muss bei der Schwierigkeit, die einzelnen Glieder der Pentaglykosen von einander zu trennen, vorläufig dahin gestellt bleiben. Im Uebrigen sind nach Ansicht des Verfassers unsere Kenntnisse von den Gummiarten noch nicht übersichtlich bearbeitet, insbesondere fehlt es an einer Bearbeitung, in welcher die wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Gummiarten, wie sie die Natur in verschiedenen Klimaten und Pflanzenarten bildet, Berücksichtigung gefunden hätten. Der Zweck seiner Arbeit ist daher in erster Linie fest-

1) Practitioner Bd. 53, 161; Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1274, 416.
2) L'Orosi 1894, Heft 1; Auszug in Apoth.-Ztg. 1894, 295.

zustellen, ob die löslichen Gummiarten, trotz ihrer verschiedenen Herkunft, als Producte eines einheitlichen chemischen Processes angesehen werden können, oder auch, ob die verschiedenen Pflanzen, welche lösliche Gummiarten liefern, in ihren Geweben eine gleichartige Secretionsthätigkeit äussern. Alle untersuchten Gummiarten wurden in der Weise gereinigt, dass das Gummi in Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Alkohol wieder ausgefällt wurde. Eine vollständige Reindarstellung unter vorausgehender Behandlung mit Salzsäure ist absichtlich unterblieben, einmal um allzugrosse Materialverluste, die bei den seltenen und schwer zu erlangenden Arten sehr ins Gewicht fielen, zu vermeiden, weiterhin aber, um der Gefahr vorzubeugen, dass Spuren Salzsäure, die beim Trocknen des gereinigten Gummis wesentliche Aenderungen in dem ganzen Charakter des Untersuchungsobjects herbeiführen können, nicht entfernt werden. Hinsichtlich der weiter gegebenen Uebersicht über die bis heute bekannten Reactionen für die einzelnen Zuckergruppen muss auf das Original verwiesen werden. Für die Ausführungen der quantitativen Gummiuntersuchungen dienten die Thatsachen als Unterlage, dass für die Galaktose die Bildung von Schleimsäure, für die Pentaglykosen die Bildung von Furfurol in ganz bestimmten Mengen charakteristisch ist. Es wurden daher bestimmt: die Asche, die Calciumverbindungen, die Schleimsäure, das Furfurol und die durch Behandlung mit verdünnter Säure gebildeten Glykosen.

Die nach den eingehend beschriebenen Methoden (s. Original und Referat in Apoth. Ztg.) erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle auf S. 58 u. 59 zusammengestellt. Auffallend bei diesen Ergebnissen ist zunächst der geringe Aschengehalt bei No. 9, 22 und 23, der mit einem annähernd gleichen Gehalt an Glykosen und mit dem Fehlen von Kalk in diesen Gummiarten zusammenfällt. Im Uebrigen wurde neben Kalk in den Aschen nur noch Natrium, Kalium und Magnesium gefunden und in einem Falle (No. 16) Aluminium. Wenn auch das Furfurol nicht ausschliesslich aus Pentaglykosen und die Schleimsäure nicht ausschliesslich aus Galaktose gebildet wird, so sind die anderen Körper, die im Gummi zur Bildung der beiden Verbindungen mit beitragen, doch so gering, dass sie im vorliegenden Falle vernachlässigt werden konnten. Es ist daher angenommen und in der Tabelle vermerkt, dass 0,5 Theile Furfurol gleich einem Theile Pentaglykose, 0,75 Theile Schleimsäure gleich einem Theile Galaktose sind. Summirt man die so berechneten Mengen Pentaglykose und Galaktose, so findet man, dass die Summe im Allgemeinen annähernd mit den Werthen übereinstimmt, die bei der directen Bestimmung der Gesammtglykosen erhalten wurden. Die verschiedenen Gummiarten bestehen nach diesen Ergebnissen also in der That aus den Anhydriden der Galaktose und der Arabinose, die in wechselnden Verhältnissen vorhanden sind. In einzelnen Fällen, z. B. No. 24, ist aber die Menge des einen Anhydrids so klein, dass man sie als eine Verunreinigung des anderen auffassen

No.	Art des Gummis	Ort der Herkunft	Bezugsquelle	Asche %	Kalk im Gummi %	Kalk in der Asche %	Schleimsäure %	Galaktose %	Furfurol %	Pentaglykose %	Gesammtglykosen %	Galaktose + Penta-Glykose %
1	Arabisches	Arabien	Liebmann & Co., Triest	3,60	1,04	28,88	22,98	30,66	13,57	27,14	58,30	57,80
2	"	Senegal	Liebmann & Co., Triest	3,25	0,90	27,69	19,72	26,29	12,97	25,94	57,58	52,23
3	"	Ghezzira	Liebmann & Co., Triest	2,75	0,94	34,13	12,42	17,89	19,32	36,62	60,66	54,52
4	"	Senegal	Liebmann & Co., Triest	3,30	0,95	28,70	15,13	20,17	16,75	33,50	60,59	53,67
5	"	"	Maurel & Prom, Marseille	7,16	1,21	16,89	22,68	30,24	16,58	33,16	64,34	63,40
6	"	"	Maurel & Prom, Marseille	3,30	1,07	29,39	12,30	16,68	22,40	44,80	61,53	61,48
7	"	Aden	Maurel & Prom, Marseille	3,70	1,33	35,40	18,68	24,90	15,26	30,52	56,90	55,42
8	"	Mogador	Prof. Sestini, Pisa	3,50	0,78	22,30	18,10	24,13	13,90	27,80	50,31	51,93
9	"	Neu-Holland	Botan. Museum, Florenz	0,50	—	—	45,82	61,09	10,85	21,70	48,75	82,79
10	"	Egypten	" " "	3,60	0,64	17,77	14,95	19,93	15,56	31,12	53,10	51,05
11	"	Keggias	" " "	3,15	1,17	37,14	10,27	18,69	21,06	42,12	57,72	55,81

12	G. Chartum	Obernil	Botan. Museum, Florenz	8,05 8,80	1,22 1,00	40,00 80,80	5,67 6,72	7,56 8,96	24,60 17,60	49,20 85,20	68,90 42,76	56,76 44,16
13	G. bianca	Sudan	" " "	4,16	0,97	23,31	14,75	19,66	17,98	85,96	56,52	55,62
14	Arabisches	Ostindien	" " "	8,00	0,58	17,66	15,15	20,20	13,91	27,82	47,16	48,02
15	G. Galan	Senegal	" " "	4,05	0,61	15,06	4,00	5,34	21,10	42,20	46,11	47,54
16	G. Adansoni	"	" " "									
17	Mimosa Senegal	"	" " "	3,80	0,78	28,68	10,08	13,37	13,89	27,78	43,80	41,15
18	Mimosa nilotica	Egypten	" " "	2,80	1,36	45,00	5,91	7,88	21,44	42,88	49,13	50,16
19	Mimosa nilotica	"	" " "	2,60	0,77	29,61	13,40	17,86	30,10	60,20	70,80	78,06
20	Acac. homaloph.	Melbourne	" " "	2,20	0,78	35,45	55,41	73,77	9,75	19,50	71,57	93,27
21	Acac. Sebbek	Isle de France	" " "	3,25	0,49	15,07	22,99	30,75	17,10	34,20	66,20	64,90
22	Acac. dealbata	Van Diemensland	" " "	0,65	—	—	39,09	52,12	8,89	17,68	73,93	69,80
23	Acac. della Vesta	Australien	" " "	0,75	—	—	45,49	60,65	10,27	20,54	59,86	81,19
24	Acac. Angico	Brasilien	" " "	2,89	—	—	1,23	1,63	40,35	80,70	74,22	82,33
25	Aprikosen	Damaskus	" " "	4,20	1,85	44,04	9,16	12,21	17,27	34,54	43,48	46,75
26	Pflaumen	Rieti	" " "	2,15	1,07	49,76	5,19	6,92	31,03	62,06	66,47	68,98
27	Kirschen	"	" " "	2,50	1,60	40,00	6,18	8,17	23,07	46,14	56,38	54,31

könnte. In keinem Falle konnte endlich Lävulose nachgewiesen werden.

Eine von Grupe[1]) veröffentlichte *Untersuchung verschiedener Gummisorten* betrifft die Prüfung der Löslichkeitsverhältnisse einiger Gummisorten des Handels. 1. Cuji Gummi aus Caracas von Acacia micrantha (?). Zähe braunrothe, formlose Stücke bis zu 4 cm lang, theilweise stark mit festanhaltenden Rindentheilen durchsetzt: die Oberfläche trübe, bestäubt, im Innern stark glänzend, durchscheinend. 26 % lösen sich zu farbloser, wenig klebender, neutral reagirender Flüssigkeit. 74 % bilden eine dunkele, unlösliche Gallerte, mithin kein Acacia-Gummi. 2. Caju-Gummi aus Mozambique von einer Acacia-Art. Sehr spröde, stark rissige, bis 3 cm grosse Stücke, glatt, mit sehr vielen Rindentheilen und theilweise auch mit Blattabdrücken, Farbe hellgelb, blau durchscheinend, untermischt mit dunkleren, trüben Conglomeraten. Lösung neutral, trennt sich bei ruhigem Stehen in zwei Flüssigkeiten, die obere Schicht dünnflüssig, blau, 80 % haltend, die untere schleimig, in mehr Wasser unlöslich, 10 % flockiger Niederschlag. 3. Anageissus-Gummi aus Madras von Anageissus latifolia (Combretaceen), dem Stamme freiwillig ausgeflossen. Zähe, dunkelbraune, tropfsteinförmige Stücke, sehr stark mit Rindentheilen vermischt, und diese umhüllend; aussen trübe, matt im Innern glänzend, durchsichtig. 85 % zu sehr schleimiger, gelblicher Flüssigkeit löslich, 15 % unlöslicher zu weisslicher Gallerte aufgequollener Rückstand. Lösung neutral. 4. Guaramacho-Gummi aus Caracas von Pereskia Guamacho, einer in Venezuela häufig vorkommenden Cactee. Aus vielen Steinen und zusammengeballten Tropfen gebildete, umförmliche Stücke von hellgelber bis braunrother Farbe; sehr spröde, theilweise mit Blattabdrücken; die Oberfläche fein netzartig, durch viele feine Risse im Bruchstück glänzend durchsichtig, ziemlich rein, 48 % zu heller, klarer und dünnflüssiger Flüssigkeit löslich. 52 % eine weisse flockige unlösliche Gallerte bildend. Neutrale Reaction. 5. Cedern-Gummi aus Caracas; freiwillig dem Stamm von Cedrela odorata ausfliessend. Dunkelbraune, längliche Tropfen, stark glänzend, aussen glatt und durchscheinend, untermischt mit trüben, anscheinend schaumig gewesenen Conglomeraten; ziemlich unrein durch Rindentheile, häufig Stammabdrücke. 25 % löslich zu klarer dünnflüssiger und wasserheller Flüssigkeit. 75 % bilden eine glänzende, durchsichtige, feste Gallerte. Lösung neutral. 6. Supi Gummi aus Caracas von unbekannter Abstammung, dunkelbraune, verschieden grosse Tropfen, viele Rindentheile umschliessend; theilweise fein netzartig zerrissen, theilweise glatte, stark glänzende Stücke. 40 % zu sauer reagirender, dünnflüssiger, gelblicher Flüssigkeit löslich, 60 % eine weisse unlösliche Gallerte bildend. 7. Ciruela-Gummi aus Caracas; nach Einschnitten von Bunchosia glandulifera, Malpighiana, ausfliessend. In Venezuela

1) Zeitschrift f. Nahrungsm.-Unters., Hyg. u. Waarenk. 1894, 73.

bei Krankheiten der Athmungsorgane und bei Blasenkatarrhen beliebtes Volksheilmittel. Bis 3 cm grosse, stark glänzende Stücke, vollständig löslich zu einer dickschleimigen, klaren und wasserhellen Flüssigkeit; neutral reagirend. 8. Sapota-Gummi. Unbekannte Herkunft und Abstammung. Dunkelbraune, matte, unförmliche Stücke bis 4 cm Länge; im Bruchstück glänzend, mit wenig Rindentheilen. 82 % zu dünnflüssiger Flüssigkeit löslich, 18 % gallertartiger, unlöslicher, bräunlicher Rückstand. 9. Babool-Gummi aus Bengalen von Acacia arabica, dort Diababul genannt; von den Eingeborenen als Nahrungsmittel benutzt. Dunkelbraune, sehr spröde und stark rissige formlose Stücke verschiedener Grösse mit muscheliger, stark glänzender Bruchfläche. Liefert eine dickschleimige, stark klebende Lösung von hellgelber Farbe; 5 % unlöslicher gallertartiger Rückstand. 10. Ailanthus-Gummi aus Singapore von Ailanthus malabaricum, ein Gummiharz. 11. Talca-Gummi von Aden-Acacia Spec.? — Kleine feuchte, etwa linsengrosse Stückchen, hellgelb und bräunlich, anscheinend vom arabischen Acacien-Gummi abgesiebt, liefert eine klare hellgelbliche, nicht sehr schleimige Flüssigkeit ohne Rückstand: reagirt neutral. 12. Sidney-Gummi aus Australien von Acacia decurrens. Gelbliche bis bräunliche, längliche und rundliche Tropfen, stark rissig, sehr rein, im Bruch muschelig, stark glänzend, vollständig zu dickschleimiger, klarer und heller Flüssigkeit löslich; dürfte dem arabischen Gummi gleichwerthig sein. —

Die Proben 1, 2, 3, 7, 8, 9, 11 und 12 würden somit als technisch gut verwendbare Gummisorten, 4, 5, 6 und 10 als unbrauchbar zu bezeichnen sein.

Vergleichende Versuche mit Kunst- und Naturgummi hat Ed. Hirschsohn[1]) angestellt. Zur Feststellung der Verdickungsfähigkeit wurden 10 %ige Lösungen in eine 100 cc Bürette gefüllt und die Zeit des Ausfliessens der Lösung mit derjenigen von Wasser verglichen. Es ergab sich, dass die Lösungen des Kunstgummi nur weniger dickflüssiger als Wasser sind und zum Wasser in dem Verhältniss von 1,22—1,41 schwanken. Beim arabischen Gummi beträgt diese Verhältnisszahl 3,4; beim Senegalgummi 2,5, beim ostindischen 4,6, beim australischen dagegen nur 1,12. Die Klebefähigkeit wurde in der Weise bestimmt, dass eine bestimmte Menge Gyps mit einer bestimmten Menge von 10 %ig. Gummilösungen verrieben und in gleichmässigen Stangen ausgegossen wurde. Nach dem Trocknen wurden dieselben an einem Ende befestigt und am anderen Ende so lange mit Gewichten beschwert, bis ein Reissen der Stangen eintrat.

Gummi arabicum zerriss	bei	1000 g	Belastg.
Australisches Gummi	„	1400 g	„
Senegalgummi	„	1600 g	„
Ostindisches Gummi	„	1500 g	„

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 803.

Kunstgummi A bei 2000 g Belastg.
„ C „ 1800 g „

Sämmtliche Sorten Naturgummi gaben brauchbare Emulsionen, während sich mit Kunstgummi in keinem Verhältniss von Gummi und Oel eine Emulsion erhalten liess. — Aus allen Versuchen ergiebt sich, dass die Verwendung der Kunstgummis als Verdickungsmittel nur in der 3—4fachen Menge denselben Effect hervorruft, wie Senegal- und arabisches Gummi. Wegen seiner Unfähigkeit mit Oelen Emulsionen zu geben, ist Kunstgummi für pharmaceutische Zwecke nicht verwendbar. Dagegen ist die Klebfähigkeit eine stärkere, fast die doppelte als die des arabischen Gummis.

Schwer lösliche Gummisorten, auch Traganth, sollen sich nach H. Köchlin[1]) sehr leicht in Wasser lösen, wenn man sie vorher 3 bis 4 Stunden lang mit Wasserstoffsuperoxyd auf 100° erhitzt hat. Auf etwa 10 Th. Gummi sind 50 Th. Wasser und 3 Th. 12 %ig. Wasserstoffsuperoxydlösung zu nehmen.

Nach einem Consularberichte über den *Gummihandel von Jeddah* nimmt dieser von Jahr zu Jahr ab. Obschon das Gummi von Jeddah in seiner Qualität dem fast weissen und brüchigen Gummi von Kordofan nachsteht, soll der Nachlass des Handels doch keineswegs durch die geringere Beschaffenheit verschuldet werden, sondern in dem merkwürdigen Nachlassen der Nachfrage nach Gummi arabicum begründet sein. Es soll nämlich neuerdings in Madagaskar und in einigen Theilen von Nordamerika ein billigeres Gummi gewonnen werden, das viel wohlfeiler, wenn auch nicht so rein und gut wie das Jeddahgummi ist[2]).

Caesalpinia melanocarpa. Nach Arnaudon[3]) ist die wahre *Algarobilla* die Frucht von Caesalpinia melanocarpa, eines in Südamerika als Guaïacan bezeichneten Baumes, der 8—15 m Höhe und einen Durchmesser von 0,4—1 m hat und sehr hartes Holz liefert, das in der Möbeltischlerei und zu allerlei Werkzeugen benutzt wird. Der Baum findet sich in verschiedenen Theilen von Argentinien, auch in Bolivia, Uruguay und Chile. Die Algarobilla gleicht einer Hülse von Phaseolus, ist aber kürzer, und enthält 1—3 linsenförmige Samen; die Hülse ist oval, mehr oder weniger abgeplattet, 1—3 g schwer. Auf der orangebraunen dünnen Aussenhaut findet sich eine gummiartige Masse von dunkelorangegelber Farbe, mehr oder weniger cavernöser Structur und adstringirendem, bitterem Geschmack mit süssem Nachgeschmack. Die mehlartige, feste Masse der trocknen Hülse löst sich fast zur Hälfte in Alkohol; die Lösung enthält eine Art Tannin (Algarobengerbsäure), ein eigenthümliches Gummiharz, einen gelben Farbstoff und Zucker. In Wasser schwillt die Algarobilla an, wobei sich die Pulpa loslöst; diese löst sich mit hellgelber Farbe vollständig in Wasser. Die Gerbsäure giebt mit Ferrisalzen

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 232. 2) Pharm. Journ. Transact., Sept., p. 174. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, II, 326.

dunkelblaue Färbung und fällt Leimlösungen. Man benutzt die Algarobilla zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle, auch haben Versuche in der Gerberei gute Resultate gegeben.

Cassia angustifolia und C. acutifolia. Sickenberger aus Cairo hat von André Bischer, dem Chef des Schweizer Hauses in Kairo über den Handel mit Alexandriner Sennesblättern, interessante Mittheilungen erhalten. Zur Zeit der Mahdi-Unruhen benutzte das genannte Haus die Lage, um seine Agenten — Bischari-Beduinen, die auf ihren Wanderungen im Gebiet des Mahdi dessen Autorität anerkannten — immer weiter und weiter in die Senna-Gegenden eindringen zu lassen, um so nach einiger Zeit den ganzen Handel zu beherrschen und schliesslich zu erklären, es kaufe keine gemischte Senna mehr, wie niedrig der Preis auch sei. Die Beimischung bestand aus Senna Beledi-Cassia obovata und Arghel-Solenostemma Arghel Heyne. Nach Rücksendung einiger grösserer Posten waren denn auch die Beimengungen verschwunden und die Droge — lediglich von Cassia acutifolia herstammend, — frei von jeder Verfälschung. Dieselben Mahdi-Unruhen benutzten auch Kaufleute aus Suakim, um die zwischen letzterer Stadt und Kassala herumstreifenden Beduinen zum Einsammeln der dort wachsenden Senna zu veranlassen, und so kam eine ebenso gute Senna alexandrina von Suakim auf den Markt. Vorübergehend versuchten die mittlerweile schlau gewordenen Beduinen ihre Waare auch mit Arghel und Senna beledi zu vermehren; als aber die Ausfuhr infolgedessen zurückging, liessen sie von ihrem Betrug ab, und liefern jetzt wieder reine Suakim Senna. Das Angebot alexandriner Senna scheint der Nachfrage nicht genügen zu können, denn seit 1890 kommt viele arabische Senna von Cassia angustifolia Vahl aus Yemen und Hadramaut nach Suakim, um mit der andern gemengt als alexandriner Senna verkauft zu werden. Misstrauen muss den Ankündigungen einer cultivirten alexandriner Senna entgegengebracht werden, da letztere nirgends angebaut wird, denn ausgeführte Culturversuche haben in Bezug auf Wirksamkeit der Droge schlechte Resultate ergeben.

Unter dem Namen *Sennin* ist nach einer Mittheilung von Bernays im Pacific-Record [2]) neuerdings von der Dios Chemical Co. ein neues Arzneimittel eingeführt worden, welches er als ein wissenschaftliches, von einem deutschen Chemiker hergestelltes Präparat empfiehlt. Die kurze Mittheilung enthält keine Angaben, aus denen sich entnehmen liesse, woraus das Sennin besteht oder dargestellt worden ist, noch auch zu welchem Zwecke es Anwendung finden soll. (Ob man unter dem Sennin etwa ein Präparat von Sennesblättern — Cathartinsäure — zu vermuthen hat?)

Copaifera officinalis. Im Jahre 1893 war von Caesar und Loretz [3]) in eingehender Weise darauf hingewiesen worden, wie

1) Pharm. Post 1834, No. 33. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 165. 3) Geschäftsber. von Caesar u. Loretz 1894.

durch theilweise mangelhafte Prüfungsvorschriften und speciell wegen der im D. A.-B. fehlenden Ammoniakprobe eine zunehmende Verschlechterung der Handelsqualitäten des Copaivabalsams eingetreten ist, weil thatsächliche Kunstproducte nach den Prüfungsvorschriften des D. A.-B. leider nicht beanstandet werden konnten. Erfreulicher Weise hat die ständige Pharmakopöecommission in den vorgeschlagenen Abänderungen die für diesen Artikel wichtigste Ammoniakprobe jetzt aufgenommen, und es werden nun wenigstens die direct in gröbster Weise mit Harz verfälschten Kunstproducte verschwinden, welche allgemein zu einem wesentlich billigeren Preise von Zwischenhändlern verkauft wurden, als die echten, besseren Copaivabalsamsorten aus erster Hand in den Handel gelangen. In den Abänderungen zum D. A.-B. sind bei Balsam. Copaivae die Absätze 4 und 5 nun weggefallen und folgende Forderung gestellt worden: „Mischt man 1 Th. Copaivabalsam mit 10 Th. Ammoniakflüssigkeit (0,960), so entsteht eine mehr oder minder trübe, schäumende Flüssigkeit, die auch nach eintägigem Stehen weder gelatiniren, noch eine gallertartige Ausscheidung geben darf". — Eine *Prüfung von Copaivabalsamkapseln des Handels*, welche Wimmel ausführte, ergab nach einer Geschäftsmittheilung von Caesar & Loretz, dass unter den Präparaten von 9 verschiedenen deutschen Fabrikanten nur eines sich befand, welches unverfälschten Copaivabalsam enthielt. Die anderen 8 Sorten enthielten einen Balsam, welcher mit kleineren oder grösseren Mengen Kolophon versetzt war, denn bei der in den Nachtrag zum Deutschen Arzneibuch aufgenommenen, zuerst von Gehe & Co. vorgeschlagenen Schüttelprobe mit Ammoniak erstarrten diese 8 Sorten. Einige der verfälschten Sorten besassen bereits einen Geruch nach Kolophon; eine Sorte roch mehr nach Leinöl als nach Copaivabalsam und gab beim Verdampfen ein weiches, klebriges Harz. Nach Wimmel's Angabe macht es keinen wesentlichen Unterschied, ob man auf 1 Th. Balsam 5 oder 10 Theile Ammoniak nimmt; mit 5 Th. erfolgt das Erstarren vollständiger und, wie es scheint, schneller. — Ueber die obige und die andere vom Nachtrag zum D. A.-B. aufgenommene, ebenfalls von Gehe & Co. zuerst vorgeschlagene Probe, welche in der Behandlung des zerriebenen, vom ätherischen Oele befreiten Harzrückstandes mit 5 Th. Ammoniak besteht, wobei ebenfalls kein Gelatiniren stattfinden darf, schreiben Gehe & Co. [1]) in ihrem jüngsten Handelsberichte Folgendes: „Obgleich beide Proben nur den Nachweis einer und derselben Verfälschung liefern, so hat man sie dennoch zusammen acceptirt, und zwar wohl aus dem Grunde, weil die eine als präliminare qualitative gelten kann, die andere annähernd die quantitative Bestimmung der Verfälschung ermöglicht".

Ueber den *Nachweis von Ricinusöl im Copaivabalsam und*

1) Handelsber. 1894, April.

Cotronöl giebt L. Maupy [1]) Aufschlüsse. Der Nachweis beruht darauf, dass Ricinusöl in Gegenwart von Kali- oder Natronhydrat bei der trockenen Destillation unter anderen Producten auch Sebacinsäure und Caprylalkohol liefert. Die Sebacinsäure erhält man durch Zersetzen der gebildeten Seife mit Mineralsäuren. Sie ist in kochendem Wasser leicht löslich. Zur Prüfung auf Ricinusöl werden 10 g des verdächtigen Copaivabalsams mit 10 g trockenem Natriumhydrat erhitzt, wobei sich das äth. Oel in Form weisser Dämpfe verflüchtigt. Bei Gegenwart von Ricinusöl gewahrt man dann den ausgeprägten Geruch nach Caprylalkohol. Die sich inzwischen in zwei Schichten, eine untere flüssige und eine obere wachsartige, trennende Masse verrührt man mit einem Glasstab, lässt erkalten, versetzt mit 50 g Wasser, erhitzt und filtrirt die Masse durch ein genässtes Filter. Die Sebacinsäure scheidet sich dann im Filtrat aus, aus ihrer schwach sauren Lösung in kochendem Wasser erhält man durch Versetzen mit Bleiessig das weisse Bleisalz. — Zur Prüfung auf Crotonöl schlägt man den gleichen Gang ein, es genügt jedoch, dass man nur 5 g in Arbeit nimmt.

Afrikanischen Copaivabalsam, über welchen bereits von Umney berichtet wurde (s. Jahresber. 1891, 48; 1892, 61; 1893, 66), hat auch K. Peinemann [2]) eingehend untersucht, um festzustellen, ob derselbe an Stelle des officinellen Copaivabalsams verwendbar ist. Peinemann glaubt die Frage der Verwendbarkeit für beide von ihm untersuchten Sorten verneinen zu müssen. Die Abscheidung von Krystallen, die starke Fluorescenz, die sehr dunkle Farbe, das Auftreten von Krystallen beim Eintrocknen eines Tropfens Balsam auf einem Objectträger, bei Probe I auch der sehr hohe Siedepunkt des Oeles, alles dieses würde sich schwerlich mit den Anforderungen vereinbaren lassen, welche man an einen Copaivabalsam zu stellen berechtigt ist. Umney scheint geneigt, seine Balsame von einer Hardwickia, und zwar Hardwickia Mannii abzuleiten. Wenn man berücksichtigt, dass der Balsam der indischen Hardwickia pinnata Roxb. nach Flückiger und Hanbury die Reaction mit $H_2SO_4 + HNO_3$ nicht giebt, so wird man die Möglichkeit dieser Abstammung für die von ihm untersuchten Balsame zugeben, dagegen für die von Peinemann untersuchten Balsame, welche die Reaction in so ausgezeichneter Weise geben, einstweilen ablehnen müssen. — Ueber die Einzelheiten der Untersuchung der von Gehe & Co. bezogenen Balsamsorten muss auf die Originalmittheilung verwiesen werden.

Gymnocladus canadensis. Ueber die *Kohlenhydrate der Frucht des sogenannten Kentucky-Kaffeenutzbaumes* berichten W. E. Stone und W. H. Fest [3]). Der im Westen und Südwesten der Vereinigten Staaten einheimische, mit der europäischen Ceratonia siliqua verwandte Baum, hat Früchte, die dem Johannisbrot

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, No. 7. 2) Apoth.-Ztg. 1894, 8. 3) American Chemical Journal 1893, 660.

ähnlich sind. Die lederige Frucht ist 3—10 Zoll lang und enthält 2—6 braune, ovale und sehr harte Samen, die in einer grünen, wachsartigen, beinahe gummiartigen Masse von süssem, aber sehr unangenehmem Geschmack eingebettet sind. Anfangs ist dasselbe weich, später aber hart, ja hornig. 40 im October gesammelte Samenschalen lieferten 1300 g frischen Gummis mit 51 % Feuchtigkeitsgehalt und 675 g Trockenrückstand. Durch 6stündiges Auskochen mit 2500 cc kochendem Alkohol von 78°, Abfiltriren der Flüssigkeit, Darstellung eines zweiten Auszugs mit 2000 cc Alkohol von derselben Stärke wurden die verschiedenen Zuckerarten gelöst und durch weiteres Auswaschen des ungelöst gebliebenen Restes mit Wasser vollständig entfernt. Das alkohol. Extract und der unlösliche Rückstand wurden einzeln geprüft. Ersterer wurde zur Sirupsdicke eingedampft und mit Knochenkohle gereinigt. Auf Zusatz eines grösseren Volums wurde eine grössere Masse feiner weisser, ungefähr 20 g wiegender Masse erhalten, die sich als eine süsse, in Wasser lösliche Sucrose von einem spec. Drehungsvermögen $(\alpha)D = 65{,}4°$ erwies, von welcher durch fortgesetzte Krystallisation gerade 100 g erhalten werden konnten. Sie betrug mithin 15 % der trocknen Gummimasse. Es hinterblieb eine grössere Menge unkrystallisirbaren, ungefähr 130 g wiegenden Sirups, der eine Menge reducirenden Zuckers enthielt, dessen bei 230° schmelzende Phenylhydrazinverbindung auf Glykose deutet. Der Gehalt hiervon betrug demnach ebenfalls 15 %. — Der gummiartige Rückstand, der nach dem Auszug der löslichen Zuckerarten verblieb, wurde mit 4000 cc zweiprocentiger Schwefelsäure bei 80° 12 Stunden lang gekocht. Ein Theil der Masse wurde gelöst, und anscheinend blieb Cellulose zurück. Die erhaltene Flüssigkeit wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt und durch Abdampfen concentrirt. Nach wiederholten Reinigungsversuchen hinterblieb ein dicker, süsser Sirup, der Fehling'sche Lösung stark reducirte, jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Furfurolreaction ergab die Anwesenheit einer Pentose. Die Phenylhydrazinverbindung schmolz bei 175—180°, also eine Mischung zweier oder mehrerer Zuckerarten andeutend. Behandelte man einen Theil der Verbindung mit 95 %ig. Alkohol, so schied sich aus der erhaltenen Lösung eine Menge feiner, gelber, genau bei 204—205° schmelzender Krystalle aus, welches Verhalten auf ein Glykosederivat hindeutete. Auf Zusatz von Wasser schied das Filtrat eine gelbe, flockige, bei 140—150° schmelzende Masse ab. Das verschiedene Löslichkeitsverhalten giebt uns wahrscheinlich ein Mittel zur Trennung der Phenylhydrazinverbindung der beiden Zuckerarten an die Hand. Die ganze Masse der sirupartigen Flüssigkeit wurde nun in die Phenylhydrazinverbindung umgewandelt und deren grösserer Theil zwei Stunden lang mit 50 Th. Wasser gekocht, es ging hierdurch eine beträchtliche Menge in Lösung, die abfiltrirt wurde. Jedoch schied sich beim Erkalten das Gelöste theilweise wieder aus. Das so erhaltene Product

schmolz bei 153° und gab beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure eine überreichliche Furfurolreaction, also hinreichenden Beweis für die Anwesenheit einer der beiden Pentosen. Die optische Inactivität der alkohol. Lösung unterschied sie vom Xylosazon. Hiernach liefert das unlösliche Gummi der Frucht von Gymnocladus canadensis zwei ganz verschiedene Zuckerarten, vermuthlich Arabinose und eine Hexose, vermuthlich Dextrose. — Offen bleibt noch die Frage, ob diese beiden Derivate getrennte Muttersubstanzen im Gummi sind, oder ob sie einem einheitlichen homogenen Körper entstammen, welchen man wie den entsprechenden Körper aus dem Pfirsichgummi Galacto-Araban nennt. Mit einem Worte: die Kohlenhydrate der Frucht von Gymnocladus scheinen sowohl in Bezug auf Eigenschaft, als auf Menge bemerkenswerth. Sucrose und Glykose sind in grossen Mengen vorhanden, während der unlösliche Theil einen Körper enthält, der durch Inversion Pentose und Glykose liefert.

Krameria triandra. Gustav Obmeyer[1]) untersuchte 5 von verschiedenen Quellen bezogenes Extract. Ratanhiae sicc., wie die drei am meisten auf den Markt kommenden Sorten der Rinde: Payta, Savanilla und Céara Ratanhia, um festzustellen, ob in der Ratanhia-Wurzel Tyrosin oder ein demselben verwandter Körper enthalten ist oder ob bei Extraction derselben durch Zersetzung eines sonstigen Bestandtheiles ein solcher Körper in beachtenswerther Menge gebildet wird. Als Resultat ergab sich, dass weder Tyrosin noch Ratanhin in der Wurzel enthalten sind, noch auch bei der Extraction ein solcher oder ein diesen ähnlicher Körper in beachtenswerther Menge gebildet wird, während Traubenzucker nachgewiesen werden konnte.

Toluifera Pereirae Baillon. Die immer noch ungelöste Frage der Prüfung des Perubalsams ist vielleicht durch eine von Hans Trog[2]) im pharmaceutischen Institut der Universität Bern ausgeführte Arbeit über die Bestandtheile des Perubalsams und seine Entstehung um einen Schritt näher gebracht worden.

Verf. stellt sich die Aufgabe, die über die Zusammensetzung des Balsams noch schwebenden Widersprüche durch eine eingehende chemische Untersuchung desselben aufzuklären und ausserdem eine chemische und mikroskopische Untersuchung einer unzweifelhaft echten Rinde von T. Pereirae vorzunehmen.

Durch Behandeln eines unverfälschten (?) Perubalsams mit Schwefelkohlenstoff wurde zunächst das Perubalsamöl: das Cinnameïn dargestellt. Dasselbe ist zu 62—64 % im Perubalsam enthalten und verleiht demselben seine flüssige und ölige Beschaffenheit. Obschon etwa 30 % Harz beim unverfälschten Perubalsam im Cinnameïn gelöst sind, ist er doch nicht klebrig, harzig anzufühlen, weil das Cinnameïn nur schwer flüchtig ist. Diesem gelösten Harz verdankt der Perubalsam seine braune Farbe. Die

1) Inaug. Dissert. Erlangen 1893. Durch Beihefte zum Bot. Centralbl. 1894, 285. 2) Archiv d. Pharm. 1894, 70.

Untersuchung des Cinnameïns führte zu dem Resultat, dass dasselbe zum grössten Theil aus Benzoësäure-Benzylester und nur zum allerkleinsten Theil aus Zimtsäure-Benzylester besteht. Styracin und freier Benzylalkohol konnten nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Zimtsäure-Phenylpropylester.

Dagegen konnte Verf. 0,46—0,05 % Vanillin nachweisen und als freie Säure des Perubalsams Zimtsäure identificiren und feststellen, dass freie Benzoësäure nicht vorhanden ist.

Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Harz wurde durch die Untersuchung als Harzester erkannt und mit Hülfe der Verseifungsmethode in Zimtsäure neben wenig Benzoësäure und in einen gerbstoffartigen Harzalkohol von der Formel $C_{18}H_{20}O_5$, welchem Verf. den Namen Peruresinotannol giebt, gespalten.

Dieser Körper bildet ein hellbraunes, leichtes, geruchloses Pulver, welches beim Reiben nur unbedeutend elektrisch wird und neutral ist. In verdünnten und concentrirten Alkalien, Alkalicarbonaten, Aceton, Eisessig und Alkohol ist es mit brauner Farbe löslich. Beim schwachen Erwärmen ist es in Cinnameïn mit brauner Farbe löslich und wird aus dieser Lösung nicht durch Alkohol, wohl aber durch Aether ausgeschieden. Aus keinem seiner Lösungsmittel kann es krystallisirt erhalten werden. In conc. Schwefelsäure ist es mit tief rothbrauner Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich beim Erwärmen weinrothe Flocken aus. Mit conc. Salzsäure färbt es sich glänzend schwarz, eine Eigenschaft, die es mit den Eichenphlobaphenen theilt. Mit Bleiessig entsteht in der alkoholischen Lösung, welche bis zur eintretenden Trübung mit Wasser versetzt ist, ein schmutzig gelb-weisser Niederschlag. Aus dem Peruresinotannol lassen sich folgende Derivate darstellen:

1) Peruresinotannolkalium $C_{18}H_{19}O_5K$.
2) Acetylderivat $C_{18}H_{19}O_5CH_3CO$.
3) Benzoylderivat $C_{18}H_{19}O_5C_6H_5CO$.
4) Cinnamylderivat.

Conc. Salpetersäure oxydirt das Peruresinotannol zu Oxalsäure, schwächere Salpetersäure zu Pikrinsäure. Brom liefert stark bromhaltige Derivate.

Da es beim Perubalsam von Wichtigkeit ist, das Verhältniss vom flüssigen Ester zum Harzester zu kennen, so schlägt Verf. vor, durch Lösen des Balsams in Aether und Ausschütteln mit Alkali das Cinnameïn und das Harz zu trennen, zu reinigen und zu wägen. Sollte das Verhältniss ein ungewöhnliches sein, so wäre eine getrennte Verseifung zu machen.

Die Rinde, welche dem Verf. zur Verfügung stand, besass einen intensiven Geruch nach Cumarin. Es gelang indessen nicht, diesen Körper zu isoliren. Die Rinde enthielt Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, nicht verseifbares Harz — alles aber nur in sehr geringer Menge. Balsam war nicht nachzuweisen. Die Entstehung desselben lässt sich vielleicht in der Weise erklären, dass in Folge des Weichklopfens und An-

brennens massenhafte Gerbstoffansammlung erfolgt, ähnlich wie dies bei den Gallen durch den Stich des Insektes geschieht, und dass dann einerseits aus diesem Gerbstoff und andererseits nach und nach aus dem Inhalte der durch rückschreitende Metamorphose gelösten Zellen der Umgebung der ausfliessende Balsam gebildet wird. Im Zusammenhang damit steht alsdann die Thatsache, dass das Resinol des Balsams Gerbstoffcharakter besitzt.

Die mikroskopische Untersuchung der Rinde ergab bei jüngeren Zweigen in der primären Rinde zahlreiche ziemlich kleine schizogene Oelbehälter, welche sich bei fortschreitendem Wachsthum lysigen erweitern, in die Länge ziehen und mit Harz angefüllt werden. Dabei ist der Gefässtheil mächtiger, die Gefässe sind weiter geworden und theilweise mit Harz verstopft. Bei älteren Zweigen ist die primäre Rinde völlig abgeworfen und mit ihr die Oelbehälter. Sekretbehälter sind nicht mehr vorhanden, nur zerstreut findet man hier und da ein Harzklümpchen. In der secundären Rinde sind durch Sklerotisirung von Zellen zahlreiche Sklereïdennester gebildet worden, die über das ganze Gewebe hin zerstreut sind. Das Phloemparenchym bildet radiale Reihen. Die Markstrahlen sind ein- oder mehrreihig.

Auch den ältesten (ca. 1 cm dicken) Rinden fehlen die Sekretbehälter vollständig, einzelne braune Harzklümpchen sind über das ganze Gewebe hin zerstreut. Das ganze Phloemparenchym ist mit kleinen Stärkekörnern angefüllt, auch Kalkoxalatkrystalle sind häufig. Die Sklereïdennester sind mächtig und zahlreich.

Die mikrochemische Reaction auf Phloroglucin mit conc. Salzsäure und Vanillin trat nur schwach auf, ebenso die Gerbstoffreaction mit Eisenchlorid.

Zur *Prüfung des Perubalsams* sind folgende Mittheilungen veröffentlicht. F. Musset[1]) giebt theilweise Wimmel Recht, welcher behauptet hatte, dass zuweilen auch ein unverfälschter Perubalsam bei der Kalkprobe erstarre. So erstarrte ein im Uebrigen sich als völlig rein erweisender Balsam, welchen Musset in Händen hatte, mit Kalkpulver auf dem Wasserbade nach kurzer Zeit. Seine Oberfläche wurde glanzlos und nach dem Erkalten löste sich beim Herausnehmen des Glasstabes ein ganzes Stück vom Schälchen los. Gleichwohl war die Masse weicher als die eines selbst schwach verfälschten Balsams und durch Kneten und Rühren mit dem Glasstab gelang es leicht, die ursprüngliche Consistenz wieder herzustellen, worauf die Mischung bei längerem Stehen auch nicht wieder erstarrte. Schwach verfälschte Balsame erlangen beim nachfolgenden Kneten zwar auch eine weichere Beschaffenheit, aber niemals wieder die ursprüngliche, und sie werden bei längerem Stehen wieder härter. Nimmt man die Prüfung anstatt mit Aetzkalkpulver nach Musset's Empfehlung mit Kalkbrei, d. h. unter Wasser aufbewahrtem Aetzkalk, vor (s. Jahresber. 1893, 69), so hat man den Vorzug, mit Sicherheit

1) Pharm. Centralh. 1894, 316.

gutes, brauchbares Kalkhydrat zu verwenden. Unverfälschter Balsam giebt damit eine Masse, welche sich nach dem Austrocknen auf dem Wasserbade zu einer Pillenmasse kneten lässt, während dies bei nur schwach gefälschtem kaum in der Wärme möglich ist. Stärker verfälschte Balsame geben aber knirschende Pulver.

Zur *Prüfung des Perubalsams* lieferte Otto Schade [1]) folgenden Beitrag. Ein als probehaltig bezogener Perubalsam entsprach in allen Stücken den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches, nur die Salpetersäureprobe ergab statt der geforderten Gelbfärbung eine intensive Grünfärbung, die eine Verfälschung mit Styrax oder Copaivabalsam anzeigen soll. Zufällig verblieb nun eine neue Probe des beanstandeten Balsams etwas längere Zeit als zum Verjagen des Petroleumbenzins nothwendig ist, auf dem Wasserbade, und nach Zusatz der Salpetersäure trat die geforderte ganz charakteristische Gelbfärbung ein. Der durch 8 g Petroleumbenzin bewirkte Auszug aus 2 g eines als probehaltig bekannten Balsams 5 Minuten der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt, ergab ein helles, öliges Residuum, welches nach dem Erkalten auf Zusatz von 5 Tropfen roher Salpetersäure die charakteristische dottergelbe Farbe annahm. Bei ganz gleicher Behandlung ergab der beanstandete Balsam ebenfalls ein helles, öliges Residuum, dem die Salpetersäure aber eine anfangs blaue, sehr bald in Grün übergehende Färbung erteilte; erst nach vorhergegangenem, 10 bis 12 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade trat auch hier Gelbfärbung ein. Drei andere Balsame ergaben, ob kürzere oder längere Zeit erhitzt, mit Salpetersäure grüne oder rothbraune Färbungen und sind unzweifelhaft verfälscht. Es erscheint hiernach geboten, die Ausführungsbestimmungen der Probe dahin zu erweitern, dass der Auszug länger als zur Verjagung des Petroleumbenzins nothwendig ist, also mindestens zehn Minuten auf dem Wasserbade erhitzt werde, um Trugschlüsse zu vermeiden.

In ihrem Herbstberichte 1893 bezeichneten Caesar und Loretz nach den sorgfältigen Prüfungen von Th. Wimmel [2]) als hauptsächliche, für einen *reinen Perubalsam* in Betracht kommende Forderungen: das spec. Gewicht (1,138—1,150), das Verhalten eines Balsams gegen Ammoniak, sowie die vielseitig angefeindete Salpetersäure-Benzinprobe. Gerade die letztere, von Wimmel auch als wichtigste anerkannte Probe lässt nur nach der Fassung des D. A.-B. sehr an einer wirklichen Genauigkeit zu wünschen übrig, und deshalb kann es vorkommen, dass auch ein sonst zuverlässig reiner Balsam je nach der Art der Ausführung dieser Probe verschiedene Resultate liefert. Zunächst ist die vorgeschriebene Menge der Salpetersäure eine wenig genaue, auch die Zeitdauer, welche das Gemisch des Balsams mit dem Petroleumbenzin vor dem Filtriren stehen bleiben soll, müsste präcisirt

1) Pharm. Ztg. 1894, 214. 2) Geschäftsber. 1894, April.

werden, ebenso wie lange der von dem Petroleumbenzin befreite Rückstand zur Erkaltung bei Seite gesetzt werden muss. Grössere oder kleinere Abweichungen — bei der Salpetersäure selbst 3—6 Tropfen — kommen hierbei indessen nebensächlicher für das eigentliche Resultat der Farbenerscheinung in Betracht; dieses ist vielmehr auch bei sonst reinem Balsam mit davon abhängig, wie lange der Verdampfungsprocess der Balsambenzinlösung ausgedehnt worden ist. S. Schade (s. oben) hat zuerst hierauf aufmerksam gemacht. Balsam. Peruv., welcher nach den mannigfachsten Prüfungen von Wimmel diesem stets eine rein citronengelbe Farbe bei Ausführung der Salpetersäureprobe ergeben hatte, lieferte anderen Untersuchern bei der Nachprüfung häufig anstatt der rein gelben eine anfangs gelb-grünliche und nach längerem Stehen ins Bräunliche übergehende Färbung, sobald die Benzinbalsamlösung nur etwa 5 Minuten bis zum Verdampfen des Benzins auf dem Wasserbade erhitzt war. Wurde dieser Verdampfungsprocess auf dem Wasserbade aber auf etwa 10 Minuten ausgedehnt, dann ergab der Rückstand die vorschriftsmässige rein gelbe Färbung, welche sich auch nach tagelangem Stehenlassen nicht besonders veränderte. Zweifelhafte Balsame lieferten dagegen nach 5, 10 und selbst 15 Minuten dauerndem Erhitzen auf dem Wasserbade stets eine gleichmässig graugrüne bis dunkelgrüne Färbung, die nach kürzerer Zeit in eine schmutzigbräunliche, aber niemals in eine gelbliche Farbe überging. Es ist bei der Gewinnungsart des Perubalsams ja nur selbstverständlich, dass dieses Schwälproduct in seiner Zusammensetzung sich nie ganz gleichmässig erweisen wird, dass ein sonst reiner Balsam einmal mehr, einmal weniger flüchtige Bestandtheile enthalten kann, welche auf die sehr empfindliche Farbenreaction beim Salpetersäurezusatz wahrscheinlich von grossem Einfluss sind. Ein Balsam, welcher bei einer höheren Temperatur beim Anschwälen der Balsambäume gewonnen worden ist, welchem vielleicht auch eine stärkere Erhitzung beim Durchseihen des fertigen Productes widerfahren ist, hat dabei jedenfalls leichter flüchtige Stoffe verloren, welche, bei einem noch damit behafteten Balsam, durch ein längeres Erhitzen der in dem Benzin gelösten Bestandtheile erst daraus entfernt werden müssen, um einen sicheren und gleichmässigen Anhalt für die beim Salpetersäurezusatz in Erscheinung tretende Farbenreaction zu bieten. Nach den vorläufigen Erfahrungen von Caesar u. Loretz[1]) ist es deshalb nothwendig, das Abdampfen des Benzinbalsamauszuges vor Ausführung der Salpetersäureprobe immer gleichmässig auf etwa 10 Minuten auszudehnen (ein im völligen Sieden befindliches Wasserbad vorausgesetzt), dann nur lassen sich übereinstimmende Resultate mit in ihrer Zusammensetzung naturgemäss einmal etwas abweichenden, aber sonst reinen Perubalsamen erzielen, während

1) Geschäftsber. 1894, April.

für thatsächlich gefälschte Sorten diese Zeitdauer der Verdampfung des Auszuges ganz ohne Einfluss bleibt.

Die Beobachtung von Schade, dass bei Ausführung der Salpetersäureprobe der Verdampfungsprocess der Benzinbalsamlösung auf etwa 10 Minuten auszudehnen sei, hat inzwischen auch anderweitig eine Bestätigung gefunden und scheint danach lediglich auf den Benzolgehalt des zur Prüfung verwendeten Petroleumbenzins zurückzuführen zu sein, welches in pharmakopöegemässer Beschaffenheit (zwischen 55 und 75° übergehend) im Handel auffälliger Weise schwer anzutreffen ist. Baetcke unterwarf, nachdem er das ihm zur Verfügung stehende Petroleumbenzin als benzolhaltig befunden hatte, dasselbe einer fractionirten Destillation und liess dabei das erste Destillat zwischen 55 und 65°, das zweite Destillat zwischen 65 und 75° für sich auffangen. Das bei 75° noch nicht destillirte Petroleumbenzin wurde schnell abgekühlt und für sich gelassen. Mit diesen zwei Destillationsproducten und dem Destillationsrückstand wurde nun mit ein und demselben Perubalsam die Salpetersäureprobe der Ph. Germ. III. gemacht und ergab sich dabei folgendes überraschende Resultat: Destillationsproduct 55—65° gelbe Färbung mit schwachem Stich ins Grünliche; Destillationsproduct 65—75° rein lebhaft gelbe Färbung; Destillationsrückstand bei 75° eine tiefblaugrüne Färbung. Es erscheint danach zweifellos, dass der Benzolgehalt resp. die höher siedenden Antheile eines Benzins auf die bei Ausführung der Salpetersäureprobe erhaltene Färbung von Einfluss sind, und darin auch hauptsächlich die Gründe für die häufig untereinander abweichenden Resultate bei Prüfung eines zuverlässig reinen Balsams zu suchen sind [1]).

Die im Jahre 1892 ausgesprochene Behauptung, dass sich mittels der vom Deutschen Arzneibuche aufgenommenen Proben unter gebührender Berücksichtigung des specifischen Gewichtes auch ohne die Petroläther-Salpetersäureprobe ein genügend sicheres Urtheil über den Balsam fällen lasse, halten Gehe & Co. [2]), trotzdem sie Anfechtung erfahren hat, aufrecht; denn gefälschter Balsam mit richtigem specifischen Gewichte besitzt eine solche dickflüssige, zähe, zum Theil sogar stückige Beschaffenheit, dass jeder nur einigermaassen mit dem Artikel vertraute Beurtheiler ihn ohne Weiteres als gefälscht bezeichnen könnte. Die Petroläther-Salpetersäureprobe hat durch das neuerdings vorgeschlagene längere Erwärmen des Petrolätherauszuges auf dem Wasserbade eine Verbesserung erfahren. Dass damit jedoch die Frage der Echtheit eines Balsams eine endgültige Entscheidung gefunden habe, ist entschieden zu verneinen. Es kommen sehr oft zweifellos echte Balsame vor, die trotz dieser Modification immer zuerst eine grüne bis blaugrüne Färbung annehmen, der erst nach einigen Secunden der Uebergang in den rein gelben Farbenton

1) Geschäftsber. von Caesar u. Loretz 1894, Sept.
2) Handelsber. 1894, Sept.

folgt. Es will Gehe & Co. nicht glaubhaft erscheinen, dass dieses Verhalten des Balsams, wie man annimmt, auf die Gegenwart leicht flüchtiger Substanzen zurückzuführen sei, da man solchen Balsam längere Zeit bis auf 150° erhitzen kann, ohne dass sich sein Verhalten bei der Nachprobe ändert. Auch für die Kalkprobe hat man eine Lanze gebrochen. Will man einigermaassen übereinstimmende Resultate damit erhalten, so ist in erster Reihe genaueste Einhaltung der vorgeschriebenen Gewichtsmengen nöthig. Im Uebrigen gilt von dieser Probe das Gleiche, wie von der erstgenannten. In der Hand geübter Untersucher haben beide unbestreitbaren Werth, können aber im entgegengesetzten Falle zu ganz falscher Beurtheilung des Balsams führen.

Worlée & Co.[1]) ziehen die Beweiskraft der viel erörterten *Benzinprobe* sehr stark in Zweifel. Dieselbe schütze vor Verfälschungen keineswegs.

Myroxylon Toluifera. In gleicher Weise wie der Perubalsam ist auch der Tolubalsam im pharmaceutischen Institut der Universität Bern untersucht worden. Die von Paul Oberländer[2]) ausgeführte Arbeit verfolgte vor Allem den Zweck, die verschiedenen Angaben über die Zusammensetzung des Tolubalsams bezw. des Tolubalsamharzes in Einklang zu bringen und eine Untersuchung der Rinde des Tolubalsambaumes, von welcher eine aus Buitenzorg stammende Probe vorlag, auszuführen.

Aus dem Tolubalsam isolirte der Verf. zunächst 7,5 % einer öligen, sauren, sehr fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die zum grössten Theil aus Benzoësäure-Benzylester und zum kleineren Theil aus Zimtsäure-Benzylester besteht. Durch die verschiedene Menge dieser beiden Ester unterscheidet sich der Tolubalsam vom Perubalsam; beide Ester kommen in ersterem nur in geringer Menge vor. Ebensowenig wie im Perubalsam konnten hier Styracin, freier Benzylalkohol oder Zimtsäurephenylpropylester nachgewiesen werden. Die Verunreinigungen (Rindenstückchen etc.) betrugen 3 %. Die im Tolubalsam vorhandene Vanillinmenge betrug 0,05 %, die freien Säuren 12—15 %, aus Zimtsäure und geringer Menge Benzoësäure bestehend.

Die Ausbeute des Harzes betrug 80 %. Dasselbe stellte nach dem Trocknen ein gelbes, sehr schwach aber angenehm riechendes Pulver dar, welches sich in Alkohol, Alkalien, Eisessig, Aceton sehr leicht löste. In Chloroform und Aether war es nur theilweise, in Petroläther und Benzol garnicht löslich. Bei Luftzutritt färbte es sich rosenroth. Auf Zusatz von Eisenchlorid entstand in der alkoholischen Lösung eine grüne Farbe.

Dieses Harz ist ebenso wie dasjenige des Perubalsams ein Ester und wird durch Verseifung in Zimtsäure neben wenig Benzoësäure und einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das Toluresinotannol gespalten, welches die Formel

$$C_{17}H_{18}O_5 = C_{16}H_{14}O_3 . OH . OCH_3$$

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 647. 2) Archiv der Pharm. 1894, 559.

besitzt, d. h. CH_2 weniger als Peruresinotannol. Dieser Körper bildet in reinem Zustande ein dunkelbraunes, geschmack- und geruchloses, neutral reagirendes Pulver. In Ammoniak, Aceton, Eisessig und Alkalicarbonaten löst es sich leicht mit brauner Farbe auf, schwerer löslich ist es in concentrirtem Alkohol. Von Chloroform, Benzol, Toluol, Aether und Schwefelkohlenstoff werden nur Spuren aufgenommen; in Essigäther ist es nur theilweise löslich. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunschwarz, durch Kaliumdichromat rothbraun und durch Bleiacetat hellbraun gefällt.

Bei der Oxydation mit conc. Salpetersäure entstanden Oxalsäure und Pikrinsäure, mit verd. Salpetersäure glatt Pikrinsäure.

Bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen neben Körpern phenol- und kresolartiger Natur flüssige Kohlenwasserstoffe, auf welche Salpetersäure unter Bildung aromatisch riechender Körper einwirkt. Aus den flüssigen Kohlenwasserstoffen schied sich in der Kälte ein krystallinischer Körper aus, sehr wahrscheinlich Naphtalin.

Folgende Derivate wurden dargestellt und untersucht:

1) Toluresinotannolkalium $C_{17}H_{17}O_5K$.
2) Acetylderivat $C_{17}H_{17}O_5CH_3CO$.
3) Benzoylderivat $C_{17}H_{17}O_5C_6H_5CO$.
4) Cinnamylderivat.

Brom lieferte amorphe, stark bromhaltige Derivate. Durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure wurde eine Oxymethylgruppe nachgewiesen.

Schmelzendes Kali zerlegt das Toluresinotannol in Protocatechusäure und Essigsäure, daneben tritt wahrscheinlich Baldriansäure auf.

Conc. Schwefelsäure sulfonirt den Harzalkohol. Bei der Oxydation mit Chromsäure resultirt ein stark elektrisches, amorphes, in seinen Löslichkeitsverhältnissen ganz verschiedenes Product. Hydroxylamin und Phenylhydrazin blieben nach den angewendeten Methoden ohne Einwirkung.

Die Untersuchung von Rindenproben, welche von Tschirch auf seiner Javanischen Forschungsreise gesammelt worden waren, ergab, dass in derselben weder Tolubalsam noch solche Körper vorhanden waren, welche einen Bestandtheil des Balsams bilden. Es wurden nachgewiesen: Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, Zucker und Cumarin.

Für die botanische Untersuchung stand dem Verf. sicher bestimmtes Material zur Verfügung. In den Blättern finden sich grosse schizogene Sekretbehälter von elliptischem Umfange an der Grenze zwischen Palissadengewebe und Schwammparenchym. Sekretbehälter führen ferner Blattspindeln und Blattnerven.

Der Querschnitt eines 5 mm dicken Zweigstückes ist fein gefeldert. Die primäre Rinde ist ziemlich schmal und mit dünnem Epidermalkork bedeckt. In derselben befinden sich zahlreiche schizogene Sekretbehälter. Die Siebröhren sind obliterirt und

werden von einem gemischten Ring von Bastfasern und Sklereïden sehr typischer Art umgeben. Die platte, längsstreifige Korkschicht ist mit weisslichen querverlaufenden Lenticellen besetzt.

Die Rinde älterer Stämme (8 mm Dm.) hatte eine gelblichweisse Farbe und war mit zahlreichen gelben Punkten durchsetzt. Nach Aussen zeigt sie eine starke Borkenbildung mit zahlreichen Lenticellen, nach Innen wies sie ein glattes Aussehen auf. Ihr Geruch war angenehm cumarinartig.

Auf die dicke Borke dieser Rinde folgt eine aus kleinen Tafelzellen bestehende Korkzone, welche besonders an der Oberfläche braunroth gefärbt ist. Hierauf folgt dickwandiges Parenchym, dann die breite von Rindenstrahlen durchzogene, secundäre Rinde. Letztere besteht hier aus obliterirten Siebröhren und Rindenparenchym, dessen Zellen im Querschnitt rundlich und mit kleinen Stärkekörnern erfüllt sind. In das ganze Gewebe sind zahlreiche mächtige durch Sklerotisirung von Parenchym entstandene Sklereïdennester und Bastzellen eingestreut. Erstere bilden rundliche oder längliche, sich aus dem Gewebsverbande leicht lösende in scharfer Kontur sich gegen das Phloëmparenchym absetzende Gruppen. Die Sklereïden zeigen Tüpfelkanäle und eine tangentiale Schichtung der Wand. Die Schichten sind undeutlich, nur gegen das Lumen sind sie etwas deutlicher. Auch die Bastzellen finden sich einzeln oder in anastomosirenden Gruppen. Dieselben besitzen bedeutende Länge, die primäre Rinde ist hier völlig abgeworfen und mit ihr auch die Sekretbehälter. In der secundären Rinde werden neue Sekretbehälter nicht gebildet. Der Tolubalsam ist also ebenso wie der Perubalsam und die Benzoë pathologisches Product.

Uncaria Gambir. Zur *Unterscheidung von Gambir und Catechu* empfiehlt Gilson [1]) die mikroskopische Prüfung und zwar Auflösen in Essigsäure und in Alkalien und Untersuchung des Rückstandes auf seine morphologischen Bestandtheile. In dem Catechurückstande finden sich Stücken von Holzgewebe, grossen Tüpfelgefässen, die aus dem Holze von Acacia Catechu und Suma abstammen; im Gambirrückstande reichliches, zerfallenes Parenchym und am Grunde mehr oder weniger gekrümmte Haare, die vom Kelche und von der Blumenkrone von Uncaria Gambir stammen. Im Catechu kommen auch einzelne Haare vor von den Blättern, in die die Droge eingewickelt wird, Parenchymzellen finden sich aber niemals.

Nach Gehe & Co. löst man das zu prüfende Material mittels Alkali oder 30 %ig. Essigsäure und prüft den ungelösten Rückstand. — Nach Caesar & Loretz erscheint Gambir in seinen helleren Sorten mit Glycerin angerieben bei 200maliger Vergrösserung krystallinisch, in dunkleren Sorten sind die Krystalle von Catechin erst unter dem Polarisationsmikroskope zu erkennen [2]).

---

1) Bullet. de la Soc. de Pharm. de Bruxelles 1894, 214. (Siehe auch Jahresber. 1893, 72.) 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 536.

Bezüglich der *Gambir-Production in Singapur* berichtet der Consul der Vereinigten Staaten daselbst, dass die Gewinnung des Gambirs dort in ziemlich umfangreicher Weise namentlich von Chinesen stattfindet. Uncaria Gambir findet man in Strait Settlements, Jahore, Java und Sumatra sowohl wild als auch cultivirt. Nach 18 Monaten kann in den Pflanzungen bereits geerntet werden und später kann das Abpflücken der Blätter ca. viermal im Jahre wiederholt werden. Die Blätter, Zweige etc. werden zur Gambirgewinnung in gewöhnlichen Kesseln mit Wasser übergossen und bis zur Sirupsconsistenz gekocht, colirt und bis zur beginnenden Krystallisation gerührt. Das Gambir wird dann mit der Hand in Würfel geformt und an der Luft oder durch Dampf getrocknet [1]).

Canellaceae.

Canella alba. Eine Untersuchung der Canellarinde hat Greenish [2]) vorgenommen. Die Arbeit beabsichtigt insbesondere den bisher nicht genau studirten Bau der Canellarinde festzustellen, zu welchem Zwecke auch eine im botanischen Garten cultivirte Canella alba neben authentischen Rinden aus der Sammlung der Pharmaceutical Society benutzt werden konnte. Die bisher als charakteristisch angesehenen Unterscheidungsmerkmale für die von Cinnamodendron corticosum stammende jamaikanische Rinde, die unter dem Namen Cortex Winteranus spurius im Handel ist, können nicht als völlig stichhaltig angesehen werden. Es kommt im Handel nicht selten neben den weisswarzigen Stücken auch wirkliche Canellarinde vor, welche mit rostbraunen Flecken wie die Cinnamodendronrinde bedeckt ist. Diese bestehen aus dünnwandigem Phelloderm, dessen Zellen Amylum und eine in Kalilauge schwierig lösliche amorphe, braune Substanz enthalten. Einige Zellen sind auch mit einer ähnlichen dunkelrothen Masse gefüllt, auf welche selbst heisse Kalilauge ohne Einfluss zu sein scheint, und wenn solche Zellen auch meist der primären Rinde (Mittelrinde) angehören, so kommen sie doch, wenn auch sehr selten, wie bei Cinnamodendron in der secundären Rinde (Innenrinde) vor. Die meisten Posten Canellarinde des Handels enthalten Stücke, die sich durch ihre rauhe Beschaffenheit auszeichnen; in ihnen ist das sclerenchymatöse Phelloderm sehr beschränkt oder fehlt fast vollständig. In diesen Stücken finden sich in der Innenrinde besonders isolirte, mit Poren versehene und verholzte, am Ende abgerundete oder gestutzte, nur in sehr seltenen Fällen zugespitzte Sclereïden, die in anderen Canellastücken sich nicht finden. Man kann allerdings versucht sein, diese Rinden für etwas Anderes wie Canella zu halten, aber der Umstand, dass die Zahl dieser Zellen ausserordentlich variirt, und dadurch Uebergänge zu gewöhnlicher Canella existiren, spricht

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1229, 564.
2) Pharmaceut. Journ. and Trans. 1894, No. 1239, 793.

dagegen, und die Reduction des sclerenchymatösen Phelloderms ist, wie Greenish sagt, vom physiologischen Gesichtspunkte mit der Production anderer mechanischer Elemente vereinbar. Jedenfalls aber kann man eine Rinde, welche in der Innenrinde zahlreiche mit rothem Harze gefüllte Zellen enthalten, für Cinnamodendronrinden ansehen. In charakteristischen Canellarinden mit wohl entwickeltem sclerenchymatösen Phelloderm enthält die Innenrinde niemals Sclereïden. Von anderen Differenzen von früheren anatomischen Beschreibungen der Canellarinde, welche Greenish' Studie aufweist, ist hervorzuheben, dass das Periderm an den Handelsrinden häufiger vorkommt, als gewöhnlich angegeben wird. Besonders häufig trifft man es an jungen Rinden. Wo es vorhanden ist, besteht es aus dickwandigen, verholzten und verkorkten Zellen, die häufig braune, amorphe Masse enthalten. Die Anzahl der Sclereïdenreihen des Phelloderms wird gewöhnlich als bis zu sechs gehend angegeben; es können aber 20 und selbst mehr derartiger Zellenreihen existiren. Die Zellen der Mittelrinde sind keineswegs frei von Calciumoxalatkrystallen, sondern enthalten solche fast beständig, mitunter sogar in Menge, doch bleiben die zahlreichen Oel- und Harzzellen das Charakteristische für die Rinde. Diese Oelzellen sind, wie die Untersuchung lebender Zweige darthut, die ersten Elemente, welche deutlich erkennbar sind, ehe Bildung von Protophloëm stattfindet. Die Zellen der Markstrahlen sind in der Regel radial verlängert. — Verschiedene der beanstandeten Canellarinden haben sich nach Greenish wirklich als zu Canella gehörig erwiesen. So ergab sich eine aus kleinen mit Periderm versehenen, und aus grossen Stücken ohne Periderm bestehende Waare des Londoner Drogenmarktes (Cinnamom Bark) als mikroskopisch dem Baue der Canella entsprechend, wobei die kleineren Stücke jüngerer Rinde entsprachen, während die grösseren jener Varietät angehörten, deren sclerenchymatöses Phelloderm sehr reducirt ist und bei denen die Innenrinde Sclereïden enthält. Eine von Martius herrührende, als Cortex Canellae spurius bezeichnete Rinde wies sich ebenfalls als Canella mit schmalem Phelloderm und dunkler Färbung der Innenfläche aus. Eine solche Dunkelfärbung ist nach Greenish bei der Handelswaare nicht selten und rührt von einem Dunkelwerden theils des Zellinhaltes, theils der Zellen selbst her. Auch Canella alba von Guadeloupe aus Hanbury's Sammlung, die man für Cinnamodendronrinde gehalten, war echte Canellarinde. Andererseits hat aber Greenish auch zwei, als Canella oder als Wild Cinnamonrinde bezeichnete Rinden wegen der grossen Anzahl Sclerenchymzellen und der Anwesenheit zahlreicher Zellen mit rothem Harze in der secundären Rinde als zu Cinnamodendron gehörig recognoscirt.

Cannabineae.

Cannabis indica. R. Kobert [1]) hat in Cannabis indica einen neuen Bestandtheil, Cannabindon, aufgefunden, zu dessen Darstellung in folgender Weise verfahren wurde. Herba Cannabis indicae wurde mit $^1/_8$ ihres Gewichts an Aetzkalk gemischt, mit Wasser erschöpft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand wurde mit Essigäther behandelt. Der in demselben lösliche Theil, welcher die Gesammtmenge der wirksamen Antheile einschloss, besass nach dem Verdunsten des Essigäthers die Farbe eingedampfter Galle. Der in Alkohol lösliche Antheil wurde mit Petroläther behandelt und der Petrolätherrückstand in Alkohol gelöst. Durch tropfenweisen Zusatz von Wasser zu der agitirten alkoholischen Lösung wurde eine rothbraune, an den Wandungen des Gefässes sich fest ansetzende Masse gewonnen. Der in Alkohol lösliche Theil derselben wurde mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess beim Verdunsten einen schön dunkelkirschrothen sirupösen Körper, welcher in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol etc. löslich war. Derselbe wurde, da er nicht weiter zerlegbar war, *Cannabindon* genannt. Die ätherische und alkoholische Lösung des Cannabindons reagiren neutral auf Lackmus, verbrennen mit stark russender Flamme und hinterlassen 0,4 % Asche. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche zu der Formel $C_8H_{12}O$ führten. Mit rauchender Schwefelsäure geht das Cannabindon in die Sulfonsäure über, welche Farbe und Geruch des Ichthyols besitzt. Dieselbe wirkt ebenso wie das Cannabindon reducirend. Das Cannabindon wirkte schon in Dosen von 0,02 berauschend. Der Rausch äussert sich in Hallucinationen, welche keineswegs angenehm sind. Est bei wiederholter Anwendung wird das Mittel — ganz wie Taback — zum Genussmittel. Auf Katzen ist die Wirkung berauschend, aber sehr wenig giftig, so dass selbst nach Grammdosen Erholung eintritt. Die physiologischen Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Eine Untersuchung von David Hooper [2]) über den *Gehalt der Zweigspitzen des indischen Hanfes (Ganja) aus den verschiedenen Theilen von Britisch Indien an wirksamem Prinzip,* zeigte, dass ganz bedeutende Abweichungen stattfinden und dass die meist nach Europa gelangende Ganja von Sholapur keineswegs die höchsten Zahlen für den Gehalt an wirksamem Harze aufweist. Im ganzen nördlichen Theile von Vorderindien gilt übrigens das in Navgaon im Raphohidistrict von Bengalen gewonnene Product, dessen Harzgehalt schon O'Shaugnessy auf 20 % feststellte, während spätere Untersuchungen englischer und amerikanischer Pharmaceuten aus exportirtem Hanfe 18,75 (Savory) bezw. 16,56 (Lammer) Harz erhielten. Aus vier Sorten Navgaon

1) Chem. Ztg. 1894, 741.
2) Pharm. Journ. Transact. 1894, Sept. 22, 246; Pharm. Ztg. 1894, 796.

erhielt Hooper 19,8 bis 23,6 Extract mit rectificirtem Spiritus, gereinigt 18,1 bis 21,2, was ziemlich der Angabe von O'Shaugnessy entspricht, wonach aus dem zum Export bestimmten Producte von Sholapur 20,9 ungereinigtes und 18,1 gereinigtes Extract, während für Ganja aus Sholapur nur 14,8 bezw. 14,1 ermittelt wurden. Im Uebrigen schwankt der Gehalt aus anderen Theilen von Bombay zwischen 14,6 und 18,0 Extract (gereinigt 13,4 und 16,5). In diese Grenzen fallen auch die von Ganja aus Hyderabad (17,7 bezw. 16,8), aus den nordwestlichen und centralen Provinzen Vorderindiens. Ganja aus Sind gab 16,3 (13,9) %. Bei Weitem die harzreichste Droge ist der in Madras producirte Ganja, wo die ärmste Sorte der reichsten Sholapur nahesteht und die reichsten sogar 10 % mehr enthalten, wie die folgenden Zahlen beweisen:

Madras,	Kistnadistrict . .	31,0	(ger. 24,0)
„	Utacamund . . .	28,1	(„ 20,8)
„	Ganjam	23,7	(„ 18,0)
„	Bangalore	21,6	(„ 17,0)
„	Tanjore	24,1	(„ 15,9)
„	Stadt	19,4	(„ 13,0)

Man unterscheidet übrigens auf dem Markte von Bombay verschiedene Sorten Ganja, wovon die beste als Chur bezeichnet wird und kleine, verfilzte Stücke, möglichst von den Stielen befreit, darstellt. Die zweitbeste Sorte stellt kleine platte Zweige mit kleinen Stielen dar, die dritte Art ist grossstielig, die vierte wird „runde Ganja“ genannt und durch Rollen der frischen Blüthen und Fruchtstiele zur Cigarettenform mit den Händen oder Füssen dargestellt. Das active Princip des indischen Hanfes ist nach Hooper das braune, neutrale, in Petroläther, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Amyl- und Aethylalkohol lösliche, in Alkalien unlösliche Harz, während eine zu etwa 1/2 % vorhandene Harzsäure unwirksam ist. Frische Ganja enthält stets ein Alkaloïd, das in älterer Waare nur in Spuren sich findet, in mehrjährigem Extracte aber ganz fehlt. Von Säuren ist Citronensäure vorhanden. Auffallend ist der grosse Zuckergehalt der Madrasganja, der 6—7 % beträgt; auch in einer aus dem nordwestlichen Indien stammenden Ganja fand sich 5 %, während Bombayganja nur Spuren enthielt. Der Zucker ist amorph und reducirt Fehling'sche Lösung leicht.

Humulus Lupulus. Physiologische Studien über den Hopfen hat Joh. Behrens[1]) angestellt. Der Hopfen besitzt ein von den oberirdischen Sprossen durchaus verschieden gebautes Rhizom, mittelst dessen er perennirt. Die blattwinkelständigen Seitenzweige desselben bilden im Frühjahr den Ersatz für die Laubsprosse des Vorjahres. Ihr unterirdischer Basaltheil bildet das Rhizom weiter und liefert die Ersatzsprosse für das nächste Jahr. Aus diesem Verhalten wird es wahrscheinlich, dass jeder beliebige

1) Flora 1894, 361.

Theil eines Hopfensprosses durch entsprechende Aenderung der Vegetationsbedingungen beliebig zum Rhizom umgestaltet werden kann. Macht man aus der Gipfelregion eines Hopfenstockes Stecklinge, die ausserordentlich leicht wachsen, so findet man bei der Untersuchung im Herbst, dass der unterirdische Theil derselben durchaus Rhizomnatur angenommen hat sowohl in seinem äusseren Aussehen, wie im anatomischen Bau. Die Rhizombildung des Hopfens ist also von Aussen inducirt und dadurch von andern untersuchten Fällen der Rhizombildung unterschieden. Die biologische Aufgabe der fleischigen Anschwellungen, welche viele Wurzeln in ihrem Längsverlauf zeigen, sowie diejenige des Rhizoms ist die Speicherung von Reservestoffen für die Dauer der Ruheperiode. Eine quantitative Bestimmung der wesentlichen Bestandtheile von im Frühjahr geschnittenen, vorjährigen Rhizomästen, sog. Fechsern, ergab Folgendes:

Es sind enthalten	In 100 Theilen sandfreier	
	Frisch-substanz	Trocken-substanz
Wasser	72,90	—
Gesammt-Stickstoff	0,939	3,46
Eiweiss (Eiweiss N $\times$ 6,25)	3,87	14,28
Nichteiweiss (als Asparagin berechnet)	1,51	5,57
Direct reducirender Zucker ($C_6H_{12}O_6$)	2,61	9,62
Invertirbarer Zucker (als Rohrzucker ber.)	2,32	8,58
Fett (Aetherextract)	0,564	2,08
Asche	1,919	7,08

Der Werth des Hopfens und seine Cultur beruht auf den sogenannten Postflorationserscheinungen, welche auch ohne Befruchtungsvorgänge der Ovula auftreten. Die Fläche der Blüthenvorblätter vergrössert sich etwa auf das Achtfache, die der Deckblätter auf das Dreifache ihrer anfänglichen Grösse. Zugleich entwickeln sich auch die schon zur Blüthezeit vorhandenen Drüsenhaare der Blüthenvorblätter und Perigone zur vollen Grösse. Was die biologische Bedeutung des Vorblattes der Blüthen und seines postfloralen enormen Wachsthums betrifft, so dient dasselbe als Flugorgan des Nüsschens, mit dem verbunden es sich von der Zapfenaxe loslöst. Die Lupulinkörner wird man ohne Zweifel in ihrer biologischen Bedeutung richtig auffassen, wenn man sie als Schutzmittel gegen Thierfrass anspricht. Wichtig ist die Con-

servirung des Hopfens. Der gepflückte Hopfen muss bei niederer Temperatur langsam getrocknet werden, um die Verflüchtigung des ätherischen Oeles zu vermeiden und ihm zugleich die grüne Farbe zu bewahren, auf die grosser Werth gelegt wird. Während des Trocknens verliert der Hopfen noch einen Theil seiner Bestandtheile. Sehr gefürchtet wird die Roth- oder vielmehr Braunfärbung des Hopfens. Dieselbe hat ihren Sitz in den Mesophyllzellen und zwar im Protoplasmakörper derselben, insbesondere in den Zellen in der Umgebung der Nerven. Allen Fällen, wo Hopfendolden nach dem Tode sich roth färben, ist der Umstand gemeinsam, dass der Tod längere Zeit vor dem Verluste des Wassergehaltes erfolgte, dass also der desorganisirte Zellinhalt, in welchem Plasma und Zellsaft nicht mehr getrennt sind, längere Zeit im wasserdurchtränkten Zustand bleibt, wodurch anscheinend für Oxydationen günstige Verhältnisse geschaffen sind. Die Chromogene, welche bei nicht zu schnellem Wasserverlust der todten Zellen die Braunfärbung verursachen, dürften zu jenen Stoffen gehören, die man in der Botanik leider meist noch mit dem Sammelnamen „Gerbstoffe" zu bezeichnen pflegt, also den Phenolen nahe stehen. Phloroglucin, welches als Muttersubstanz des braunen Stoffes angesehen wurde, ist vom Verf. nicht aufgefunden worden. Zuweilen kann auch eine Pilzvegetation die Ursache des Braunwerdens sein. Trimethylamin ist übrigens kein normaler Bestandtheil des Hopfens, sondern entsteht dann, wenn sich derselbe bei der Aufbewahrung erwärmt und in Gährung geräth. Wie weit innere oder äussere Ursachen auf das Blühen der weiblichen Hopfenpflanzen einwirken, ist durch Versuche noch nicht genügend aufgeklärt.

Caprifoliaceae.

Sambucus nigra. Aus Dänemark wurde über *Verfälschung von Flores Sambuci* berichtet. Farbe und Geruch der verfälschten Waare war untadelhaft, und diese schien bei oberflächlicher Betrachtung aus stiellosen Hollunderblüthen zu bestehen; doch zeigte die von S. Rützou [1]) vorgenommene genauere Untersuchung, dass beträchtliche Mengen der Blüthen von Achillea Millefolium beigemengt waren. Ausserdem fanden sich einige abgerundete gelbliche oder mattweisse Körner von ca. 1,5 mm im Querschnitte, etwas herzförmig auf der einen Seite infolge einer schief gegen die Längsaxe gerichteten Furche. Mikroskopisch erwies sich der grösste Theil aus stärkehaltigen Parenchymzellen bestehend, die im Bau genau dem Endosperm der Hirse (Panicum miliaceum) entsprachen. Auf absichtliche Verfälschung deutet die gleichmässige Vertheilung der „geschälten Hirse" in der ganzen Probe.

1) Nord. Farm. Tidskr. 1894, No. 11.

Chenopodiaceae.

Salsola Kali L. var. Tragus. L. H. Dewey[1]) giebt eine genaue Beschreibung dieser Pflanze, der russischen Distel der Weizenregion von Minnesota und Nord- und Süd-Dakota, ihrer Schädlichkeit, ihrer Herkunft, ihrer Verbreitungsweise, ihres Vorkommens, ihres nachtheiligen Einflusses auf die Weizenernte, ihrer Wachsthumsbedingungen und der gegen das Unkraut zu ergreifenden Maassregeln.

Chloranthaceae.

Die Familie der Chloranthaceen hat in Brasilien, wie Th. Peckolt[2]) mittheilt, nur einen officinellen Vertreter, *Hydiosmum brasiliense* Mart., die in den Staaten Espirito santo, Rio Janeiro und Minas wegen des schwachen moschusähnlichen Geruches als vegetabilische Ambra, Moschusblatt oder Waldminze bekannt ist. Man benutzt einen wässerigen Aufguss der Blätter und Blüthen (10,0 : 160,0) esslöffelweise bei Fieber und Erkältung, eine Tinctur bei Migräne und Gelenkrheumatismus, auch als Tonicum.

Compositae.

Senecio Jacobaea, das grosse Kreuzkraut oder Jacobskraut, hat William Murrell[3]) als ein in verschiedenen Theilen von England gebräuchliches Volksmittel bei Menstruationsanomalien einer Prüfung unterzogen. Nach dieser bewährt sich das Mittel in Form einer Tinctur aus dem frischen Kraute (1 : 10) oder eines Fluidextractes namentlich bei Amenorrhöe, insbesondere wenn diese durch Erkältung hervorgerufen ist. Man giebt das Mittel in steigenden Dosen, mit 3 Mal täglich 2 g der Tinctur (in Wasser) beginnend und allmählich bis 15 g 4 Mal täglich steigend. Vom Fluidextract kann man 4 Mal täglich 20 Tropfen geben. Murrell giebt an, dass *Senecio aureus* in Nordamerika zu gleichen Zwecken benutzt werde, doch dient es dort meist äusserlich und innerlich als Wundkraut, bei Sugillationen nach Art der Arnica oder des im Mittelalter gebräuchlichen Senecio saracenicus, das einen Bestandtheil der alten Wundtränke bildete. In Deutschland hat Senecio Jacobaea früher als Hustenmittel im Theeaufguss Verwendung gefunden, auch bei Ruhr und Hydrops und äusserlich als Wundmittel. Dass es in Mexiko eine stark giftige Senecio-Art, S. canicida, giebt, ist bekannt. Ob man das von Murrell aus S. Jacobaea dargestellte „braune Harz“ berechtigt ist, als einen reinen Pflanzenstoff anzusehen, halten wir für fraglich; in einer japanischen Art ist bekanntlich eine eigenthümliche Fettsäure (Seneciosäure) gefunden.

---

1) U. S. Dep. of Agricult. Farmer Bulletin 1893 durch Beihefte zum Bot. Centralbl. 1894, 291. 2) Pharm. Rundsch. N. Y. 1894. 240. 3) British Medic. Journ. 1894, 679; durch Pharm. Ztg. 1894, 357.

Taraxacum officinale. L. E. Sayre[1]) konnte in dem Gehalte von Radix Taraxaci im Hochlande und aus der Ebene an Taraxacin, Harz und reducirendem Zucker keinen Unterschied nachweisen. An Inulin wurde 79,02 % nachgewiesen.

Tussilago Farfara. Die *Verfälschung der Huflattigblätter* mit den Blättern verschiedener Petasitesarten, insbesondere P. officinalis, P. albus und P. tomentosus, ist noch immer an der Tagesordnung. Th. Waage[2]) fand unter 5 Mustern 3, welche falsche Blätter enthielten, und zwar bestand eines derselben ganz aus den Blättern von P. niveus, welche sich durch fast dreieckig-herzförmige Gestalt, ungleich gezähnelten Rand und die unterseits vorhandene schneeweiss-filzige Behaarung sofort charakterisirten. Die eckigen Buchten des echten Huflattigblattes wird man dabei sogleich vermissen, auch wenn die Blätter sehr zerbrochen sind. Auch zeigt die officinelle Droge eine dicht und fein genarbte Oberseite, welche Eigenschaft den Petasitesblättern fehlt. Die von Flückiger betonte Unterscheidung durch den schärflichen bezw. bitteren Geschmack dürfte kein durchgreifendes Merkmal sein. Auch die anatomischen Unterschiede sind sehr geringfügig. Eigenartig ist, dass obige Blätter von P. niveus als „besonders schöne, weissfilzige Sorte aus den bayerischen Alpen" vom Lieferanten bezeichnet war. Auch sonst scheint die Meinung verbreitet zu sein, dass Huflattig unterseits weissfilzig sein müsse, was keineswegs ganz zutreffend ist, eher würde man dieselben graufilzig nennen können. Rostflecken von Aecidinum Tussilaginis finden sich sowohl bei Tussilago wie Petasites.

Convolvulaceae.

Convolvulus Scammonia. Mit Stärkemehl verfälschtes Scammonium ist, entgegen der Angabe von Umney, dass diese Verfälschung in neuerer Zeit nicht mehr vorkomme, wieder vorgekommen. F. C. J. Bird[3]) erhielt Scammonium, das fast ganz aus Stärkemehl bestand. Die Stärke glich sehr der Weizenstärke; die kreisrunden und glatten Körnchen hatten ein centrales Hilum und concentrische Ringe, die viel markirter als gewöhnlich bei Weizenstärke waren.

Ipomoea Purga. Nicolai Kromer[4]) bringt eine *chemische Untersuchung des Harzes der echten Jalape.* Die Arbeit wurde zu dem Zwecke ausgeführt, eine Anzahl sich widersprechender Resultate früherer Forscher aufzuklären, andererseits um eine Vervollständigung der Arbeiten über Convolvulusarten herbeizuführen. Der in Aether unlösliche wirksame Bestandtheil des Jalapenharzes führt den Namen Convolvulin. Zur Darstellung desselben wurde das Jalapenharz fein gepulvert, mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis dieses vollkommen ungefärbt blieb

---

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 505. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 10. 3) Pharm. Journ. Tr. 1894, 706. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, No. 1 bis 7. (S. auch Jahresber. 1893, 550.)

und keine saure Reaction mehr erkennen liess. Nach dem Trocknen bei gelinder Wärme wurde das Harz dann mit Aether einigemal behandelt. Der in demselben unlösliche, braungefärbte Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit Bleiessig so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages wurde derselbe auf ein Filter gebracht und mit Alkohol von 96° so lange gewaschen, bis der ablaufende Alkohol beim Mischen mit Wasser keine Trübung mehr hervorrief. Das Filtrat wurde dann durch H_2S entbleit, und das abfiltrirte Schwefelblei mit siedendem Alkohol gewaschen. Der Alkohol wurde durch Destillation zum grössten Theil entfernt, und das zurückbleibende Convolvulin nochmals mit heissem Wasser gewaschen. Es hinterblieb als eine weisse Masse, welche sich zu seidenglänzenden Fäden ausziehen liess. Nach mehrmaliger Reinigung mittelst Aether und Alkohol bildet das Präparat eine vollkommen farblose amorphe Masse, welche sich zu einem weissen Pulver verreiben liess und dabei stark elektrisch wurde. Dasselbe ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Aethyl- und Petroläther unlöslich. Die alkoholische Lösung ist gegen Lackmus neutral und wird durch Wasser und Aether in Folge einer Ausscheidung des Glykosides getrübt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Convolvulin roth bis braunroth, bei längerer Einwirkung treten dunkel gefärbte Zersetzungsproducte auf. Conc. Salzsäure und Salpetersäure rufen ebenfalls Färbungen hervor. Alkalien und Alkalicarbonate zersetzen das Convolvulin. Bei 100° getrocknet ist dasselbe schwach gelb gefärbt, auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es schmilzt bei 140—148° C. Eine conc. Lösung scheidet bei 25° keine festen Bestandtheile ab. Das Convolvulin ist stickstofffrei. Die Elementaranalyse ergab 54,41 % C und 7,93 % H. Die specifische Drehung ist $-\alpha D = -36{,}9$. Unter Berücksichtigung der Zersetzung etc. kann die Formel: $C_{61}H_{108}O_{27}$ aufgestellt werden. Durch Einwirkung von Basen auf das Convolvulin entsteht Convolvulinsäure und ein flüchtiges Product, in welchem der Verf. auf Grund der chemischen und physikalischen Eigenschaften die Methyläthylessigsäure zu erkennen glaubt. Der Vorgang dürfte nach folgender Gleichung stattfinden: $C_{61}H_{108}O_{27} + 3KOH = 2(C_{28}H_{51}KO_{14}) + C_5H_9KO_2$. Die Convolvulinsäure ist amorph und stellt, verrieben, ein vollkommen weisses Pulver dar, bei höherer Temperatur bereitete Säure ist gelb gefärbt. Dieselbe ist stark hygroskopisch, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether aber unlöslich. Fehling'sche Lösung ist ohne Wirkung auf Convolvulinsäure. Conc. Schwefelsäure färbt die Säure roth bis braunroth, später missfarben. $\alpha D = -31{,}33°$. Die Spaltung der Convolvulinsäure mit 10 %ig. Schwefelsäure ergab zwei Körper, einen öligen, in Wasser unlöslichen und das in Wasser lösliche Kohlenhydrat nach folgender Gleichung: $C_{28}H_{52}O_{14} + H_2O = (C_6H_{12}O_6)_2 + C_{16}H_{30}O_3$. Der in Wasser unlösliche Körper bestand aus einem krystallinischen und einem amorphen

Antheil, welche beide sog. Convolvulinolsäure darstellen. Die Verbindungen dieser Säure mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Schwermetalle schwer oder unlöslich. Die amorphen Antheile sind als ein weiteres Zersetzungsproduct der Convolvulinolsäure anzusehen, welches durch zu lange Einwirkung der Mineralsäure entstanden ist. — Die bei der Untersuchung des Convolvulins erhaltenen Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Das Convolvulin ist als ein gemischtes Säureanhydrid aufzufassen, da es durch Alkalien in zwei Säuren zerlegt wird. 2. Die bisherige Annahme, dass Convolvulin nur Convolvulinsäure durch Behandlung mit Basen unter Wasseraufnahme liefere, kann nicht aufrecht erhalten werden; es entstehen durch Alkalien aus Convolvulin Methyläthylessigsäure und Convolvulinsäure. 3. Die Convolvulinsäure ist eine einbasische Säure und liefert neutrale und basische Salze, sie besitzt aber auch die Eigenschaft Convolvulin aufzunehmen. 4. Convolvulinsäure zerfällt bei der Hydrolyse in Convolvulinolsäure und eine Glykose. 5. Convolvulinolsäure ist eine einbasische Säure, welche mit der Jalapinolsäure bezw. Scammonolsäure isomer ist, und die durch conc. Schwefelsäure keine Färbung erleidet. — Ueber eine vergleichende Untersuchung der Jalapa Orizabanensis und der Scammoniawurzel soll später berichtet werden.

Cruciferae.

Erysimum crepidifolium Achb., ist für Gänse giftig und führt deshalb auch die Namen Gänsesterbekraut oder Sterbekraut. In der Umgebung von Halle ist die genannte Pflanze sehr häufig und breitet sich trotz aller Ausrottungsversuche immer weiter aus. Eine Angewöhnung an die Pflanze konnte bei Gänsen nicht beobachtet werden; ebenso wenig lernen sie die Pflanze meiden, sondern sie fressen sie geradezu leidenschaftlich gern. Nach Zopf's [1]) Untersuchungen genügen wenige Blättchen, um das Leben einer Gans zu gefährden; der giftige Bestandtheil dieser Pflanze ist nach Zopf ein flüchtiges Alkaloïd.

Sinapis. Zur Kenntniss der Senfsorten des Handels; von M. Wolff [2]). Die im Handel vorkommenden Senfsorten sind äusserst verschiedenartig. So wird bekanntlich in Russland neben Sinapis nigra L. in grossem Maassstabe nur noch S. juncea L. — Sarepta-Senf — gebaut. Indien, Südrussland, Central- und Westafrika, sowie Kalifornien werden als Culturgegenden für diese Art angegeben, welche sich durch die fehlende Behaarung, die unteren eiförmigen, buchtig gezähnten Blätter und die kahlen Schoten unterscheidet und auch an einzelnen Stellen Deutschlands spontan auftritt. In Russland wird indessen neben S. juncea auch viel S. nigra gebaut, d. h. der russische Senf ist nicht immer von der ersteren Art abzuleiten. Auch kommt der Sareptasenf keineswegs nur als gemahlener Presskuchen zu uns, wie angegeben wird, in

---

8) Durch Pharm. Centralhalle 1894, 494. 2) Pharm. Ztg. 1893, 761.

welchem Zustande er übrigens vielfach mit weissem Senf vermischt ist. Ebenso wird auch in Afrika S. nigra gebaut, in Indien wird S. juncea — Indian mustard — überall, S. nigra — black or true mustard — nur in einzelnen Gegenden gebaut. Nach angestellten Wägungen verschiedener Senfproben gingen auf 1 g Samen:

1.	S. juncea aus Russland (direct bezogen)	485
2.	S. juncea aus Russland (Handelswaare)	475
3.	„ „ von den Rieselfeldern zu Blankenburg bei Berlin	425
4.	„ „ (theilweise?) aus Ostindien (Handelswaare sehr ungleich)	570
5.	S. nigra, hiesiger	725
6.	„ „ aus Holland	760
7.	„ „ aus Italien	650
8.	„ „ (?) Südamerika	735
9.	„ juncea var. sem. luteis	430
10.	„ „ „ „ cinnamomeis	457
11.	„ „ Brettschneideri.	725

Irrthümlich findet sich mehrmals angegeben, dass die Samen von S. juncea meist heller gefärbt und weniger tiefgrubig punktirt sind, wenigstens scheinen diese Verhältnisse ausserordentlichem Wechsel unterworfen zu sein. Sodann ist zu bemerken, dass vom Sareptasenf ganz helle Sorten neben dunklen Sorten vorkommen, welche auch als var. sem. luteis und var. sem. cinnamomeis unterschieden worden sind. Vielfach geht überdies die Farbe mehr ins Graue über. Die Oberfläche ist bei S. juncea sogar gewöhnlich oder doch oft stärker genetzt als bei S. nigra, so dass diese Netzung schon mit blossem Auge wahrnehmbar ist. Eine südamerikanische Sorte unbestimmter Abstammung zeigte eine noch stärkere Netzung als S. juncea. Anatomisch ist bezüglich der Unterscheidung der beiden genannten Arten kein durchgreifender Unterschied vorhanden. Im Allgemeinen sind die sog. Palissadenzellen bei S. nigra länger, während bei S. juncea die doppelte Wand meist ein wenig, und zwar ungleichmässig breiter und von geringerer Länge ist, so dass die stärkere Netzung, die man unter der Lupe beobachtet, nicht auf die Palissadenzellen zurückgeführt werden kann, vielmehr müssen auch die oberen Zellschichten darauf einwirken. Am empfehlenswerthesten ist die Vergleichung der bezüglichen Proben mit Originalmustern. Die bessere Bewerthung des Sareptasenfes ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Pulver aus geschälten Samen — wozu die bedeutende Grösse vortheilhaft ist — dargestellt wird und daher eine bessere Farbe besitzt. Auf den Rieselfeldern zu Blankenburg bei Berlin ist ein Versuch mit dem Anbau des echten Sareptasenfes gemacht worden. Die erzielten Resultate sind so günstige, die Samen insbesondere so grosskörnig gewesen, dass für das nächste Jahr die Bestellung grösserer Flächen mit S. juncea empfehlenswerth erscheint. Es ist daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass man in Deutschland den Bedarf an

Sareptasenf zweckmässig durch die im Reiche selbst gebauten Mengen wird decken können.

Cucurbitaceae.

Ueber den *Sitz der activen Principien in den Cucurbitaceen* berichtet L. Braemer [1]). Die mikrochemischen Untersuchungen beziehen sich auf Bryonia dioica, Citrullus Colocynthis und Ecbalium Elaterium. Nach den Farbenreactionen, welche Bryonin, Colocynthin und Elaterin mit Schwefelsäure in Verbindung mit Carbolsäure, vanadinsaurem und molybdänsaurem Ammoniak und Silbernitrat geben, sind die genannten Prinzipien an bestimmte Elemente gebunden, deren Inhalt unter dem Einflusse der Reagentien rothe Farbe annimmt. Diese bestehen in Röhren oder in rechtlinigen oder gebogenen, mitunter verzweigten Reihen angeordneten Artikulationen, die sich von den benachbarten Partien deutlich abgrenzen und den von A. Fischer in den Cucurbitaceen nachgewiesenen Gebilden, die er für Siebröhren hält, die ihre Function und ihre typische Structur eingebüsst haben, entsprechen. Sie kommen hauptsächlich in der Peripherie des Bastes, aber auch in Rinden und im Grundparenchym vor.

L. E. Sayre [2]) berichtet, dass in einer Höhe von 2000 Fuss über dem Meeresspiegel in den Rocky Mountains die Cucurbita perennis oder C. foetidisma gefunden worden ist. Die Pflanze besitzt einen langgezogenen, dreikantigen wolligen Stengel, mit filzig behaarten, sechs bis acht Zoll langen Blättern. Die Früchte besitzen die Grösse einer Orange, sind vollständig kugelig, im reifen Zustande gelb mit grünen Längsstreifen und innen faserig. Sie enthalten ca. 200 ein drittel Zoll lange Samen. Die Wurzel, der bemerkenswertheste Theil der Pflanze, ist hohl, an der Innenseite der Höhlung mit einer Rinde bekleidet und lässt am Rande derselben die Ueberbleibsel der Stämme erkennen, welche in diesem Theile der Wurzel entstehen. Die Wurzel ist faserig, holzig und enthält grosse Mengen von Nährstoffen aufgespeichert, welche gegen die Angriffe der Thiere durch die intensive Bitterkeit geschützt sind.

Citrullus Colocynthis. Ueber *amerikanische Coloquinthen* berichtet L. E. Sayre [3]). In Californien und Neu-Mexiko hat man den Versuch gemacht, Coloquinthen zu cultiviren. Es wurden hierzu Triester Samen verwendet, welche vorzügliche Resultate ergeben haben. Die schmutzig grünen Früchte sind weit grösser als die aus Triest bezogenen. Der vertikale Durchmesser betrug 20, der horizontale 22 Zoll. Die Rinde ist $^1/_2$ Zoll dick und umschliesst eine weisse, schwammige Pulpa, in welche zahlreiche dunkelbraune Samen eingebettet sind. Die Frucht besitzt einen starken Gurkengeruch. Während die Triester Coloquinthen ca. 200—300 Samen enthalten, findet man in den amerikanischen

1) Compt. rend. 1894, T. 117, 753. 2) Amer. Druggist and Pharm. Record 1894, No. 5. 197. 3) Amer. Journ. Pharm. 1894, 273.

500—600; indessen ist die physiologische Wirksamkeit der letzteren nur $^{2}/_{3}$ der Triester Früchte. Das Pulver der getrockneten Pulpa ist ebenfalls schmutzig weiss, sehr bitter und wirkt sehr stark auf die Nasenschleimhaut ein. Der Vergleich der amerikanischen mit der importirten Coloquinthe würde am besten durch die Bestimmung des Colocynthidin-Gehaltes geschehen können. Allein eine Anzahl von Methoden, welche der Verfasser ausgeführt hat, gaben zu abweichende Resultate, so dass dieselben keinen Werth besitzen. Im Uebrigen gaben die Vergleichsanalysen folgende Ergebnisse:

	Import.	Amerik.
Aether-Chlorof.-Extract	3,21	4,62
a) Fett	1,11	0,521
b) Harz	0,64	0,48
Alkohol. Extract	16,61	23,23
Wässerig. „	31,07	24,69
Gummi	9,36	12,61
Amyloid. Subst.	2,07	2,34
Cellulose	13,5	17,76
Albuminoid	14,31	14,79
Asche	9,76	6,01

Cupuliferae.

Henry Trimble [1]) hat den *Tanningehalt von vier ostindischen Eichenrinden* bestimmt und folgende Resultate erhalten:

	Tannin in luft-trockener Rinde	Feuchtigkeit	Tannin in absolut trockener Rinde	Asche in absolut trockener Rinde
Quercus annulata (Inai)	11,37	6,85	12,20	11,30
„ dilatata (Ban)	7,40	6,88	7,94	10,02
„ incana (Moru)	22,12	5,31	23,36	11,06
„ semicarpifolia (Karshu)	7,99	7,04	8,60	10,88

Die Gerbsäure ist mit der von amerikanischer Eichenrinde identisch, der Gehalt bei Quercus annulata und besonders bei Quercus incana ganz beträchtlich höher als bei amerikanischen Eichenrinden.

Ueber *Gaultherin*, Glykosid aus Betula lenta s. Glykoside u. Bitterstoffe (Org. Verbdgn.)

Cycadaceae.

Cycas revoluta L. ist in Brasilien eingeführt worden, wächst

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 299.

indessen ungemein langsam. Eine Frucht wiegt im Mittel 14 g, der Kern 5,3 g. Die äussere fleischige Hülle schmeckt schleimig süss und enthält nach Th. Peckolt [1]: 61,8 Feuchtigkeit, 3,89 fettes Oel, 3,0 Zucker, 2,08 Harz und Extract. Das Oel ist farblos von mildem Geschmack. Der frische Kern enthält 72,9 Feuchtigkeit, 0,128 fettes Oel, 6,7 Stärkemehl, 3,39 Zucker, 1,14 Albuminoide, 3,48 % Extract. Die Hühnerei bis Kindskopf grossen Knollen, welche in grosser Zahl an den Nebenwurzeln gebildet werden, lassen sich ohne Gefahr für das Leben der Pflanze entfernen. Diese Knollen sind eiförmig zugespitzt, hellbraun mit Schuppen bedeckt. Sie enthalten ein kartoffelähnliches Mark von mildem, eigenthümlich süssem Geschmack. Gekocht schmecken sie süsslich fade. Sie enthalten 62 Wasser, 0,114 gelbes Fett, 18,10 Stärkemehl, 1,14 Glykose, 0,804 Albuminoide, 4,13 Extract, 2,65 % Asche.

Cyperaceae.

Im Verfolg seiner Mittheilungen über *brasilianische Nutz- und Arzneipflanzen* bespricht Th. Peckolt [2] die dahin gehörigen Gewächse aus den Familien der Cyperaceen. Kyllingia odorata Vahl ist wegen des citronellartigen Geruches der frischen Blätter officinell, aus denen man Aufgüsse, Tincturen und ein das Melissenwasser ersetzendes destillirtes Wasser bereitet, welche man als Antispasmodicum, Diureticum und Diaphoreticum benutzt. Die als wohlriechendes Gras, Melissen- oder Limonengras bekannte Pflanze ist perennirend und hat einen fast knollenartigen Wurzelstock; die älteren Blätter sind $^1/_2$ bis 1 m lang, hellgrün, rauh, die jüngeren zusammengerollt, binsenartig, die Blattscheiden mit wachsartigem Pulver bedeckt. In dem geruchlosen Wurzelstock fand Peckolt in 1000 Th. Wasser 765,154, ätherisches Oel 1,512, Eiweissstoffe 3,989, Glykose 3,950, Gerbsäure 2,079, Weichharz 12,333, bitteren Extractivstoff 9,724, Chlorophyll 27,925 etc. Das gelbliche, melissenähnlich riechende ätherische Oel (0,873 spec. Gew.) ist unmittelbar vor dem Blühen in der Pflanze am reichlichsten vorhanden; 10 kg frisches Gras liefern im September 15,12, im December 10,36, im Januar 9,5, im März 13,4 g. Eine andere Art Kyllingia, K. pungens Link, in den Staaten Alagoas, Bahia und Minas, besitzt keine aromatischen Eigenschaften, ist aber Volksmittel bei Dysenterie und Diabetes. Schwach aromatischen Geruch besitzen die Knollen von Mariscus patulus Schrader, dem „wilden Kalmus", die im Staate Rio de Janeiro als Tonicum und Carminativum benutzt werden. Allgemein cultivirt wird Cyperus esculentus L., unter dem Namen Kokosnussgras oder wohlriechende Grasknolle bekannt. Die kurzen Ausläufer des Wurzelstockes verdicken sich am Ende knollenartig, sind unregelmässig geformt, kugelrund, rundlich oder länglich eiförmig,

1) Pharm. Rundsch. New-York, 1893, 133.
2) ebenda 1894, 187.

von der Grösse einer grossen Olive, seltener einer kleinen Wallnuss. Sie sind aussen hellbraun, geringelt und mit vielen feinen Fasern besetzt, im Durchschnitt gelblich, nusskernähnlich; schmecken selbst roh nicht unangenehm, ölig süss, mandelartig, sind aber geröstet eine Delicatesse. In 100 g der frischen Knolle wurden gefunden: Wasser 29, Stärkemehl 7, fettes Oel 12, Glykose 9, Proteïnstoffe 6, Extract 6, Asche 1. Das fette Oel ist kaum bemerkbar gelblich, geruchlos, von mildem Geschmack. Spec. Gew. 0,969. Es verseift sich leicht und ist ein nicht trocknendes Oel. Von anderen Arten der Gattung Cyperus ist C. gracilescens R. A. Schult. in den Nordstaaten häufig, wo die knollig verdickten, stachelbeergrossen Ausläufer des Wurzelstockes mit Zuckerbranntwein angestossen als Antidot bei Schlangenbissen dienen. Der Kolirrückstand wird als Umschlag auf die Bissstelle gebracht. Eine interessante Art ist C. sanguineofuscus Lindl, die in den Staaten Minas und Bahia wächst. Sie besitzt ebenfalls knollige Verdickungen des kriechenden Wurzelstockes; doch sind die oval-rundlichen, 2—2¹/₄ cm langen Knollen nicht mit Fett erfüllt, sondern haben ein gelbbräunliches, stark aromatisches, im Geruche der Wurzel von Andropogon muricatus ähnliches Mark, in welchem ein gelbes Weichharz von gleichem Geruch und brennendem Geschmacke vorhanden ist, neben dem sich auch eine Harzsäure, ebenfalls aromatisch riechend und von galgantähnlichem Geschmacke, findet. Die aus den Knollen mit Zuckerbranntwein bereitete Tinctur ist ein beliebtes Parfüm und Carminativum. 100 g lufttrockener Knollen enthalten 16 Theile Wasser, 2,7 Weichharz, 5,9 Harzsäure, 4,6 Bitterstoff, 9,0 Glykose, 2,8 Stärkemehl, 6,4 Proteïnstoffe, 5,0 Asche etc. Die in den Staaten Minas und Rio grande do Sul vorkommende Art C. reflexus Vahl, Grasknöllchen genannt, hat kleine Wurzelknollen, die von den Indianern geröstet als Speise benutzt werden.

Dioscoreaceae.

Ueber *brasilianische Nutz- und Arzneipflanzen aus der Familie der Dioscoreaceen* berichtet auch Th. Peckolt [1]). Die Knollen der wilden Pflanzen sind rundlich, aber schwach abgeplattet, apfelgross, die cultivirten Gewächse grösser und weniger abgeplattet, bald weiss, bald rothbraun. In Betracht kommen besonders Dioscorea piperifolia Willd. var. legitima Griseb., die bartlose Cara, viel cultivirt, mit oft kopfgrossen Knollen, welche in 100 g enthalten: 55,8 Wasser, 26,0 Stärkemehl, 0,3 Glykose, 4,0 Proteïnsubstanzen, 2,9 Extract, 2,9 Asche; D. laxiflora Mart., mit pferdehufähnlichen Knollen; D. dodeneura Velloso, die in den Staaten Matto Grosso, Minas und Rio de Janeiro am häufigsten cultivirte, bärtige Cara, die auf jedem trockenen Boden reiche Ernten liefert; die in den Nordstaaten heimische und in allen Provinzen cultivirte D. brasiliensis Willd., die süsse Cara,

1) Amer. Pharm. Rundsch. 1894, 188.

deren Knolle im Durchschnitt roh orangegelb aussieht; D. sativa L., die weisse Cara, ebenfalls überall angebaut; D. filiformis Gries., auf S. Paulo und Minas beschränkt; D. farcta Griseb., in den Staaten S. Paulo, Parana und S. Catarina; die von Afrika frühzeitig eingeführte D. aculeata, nicht sehr wohlschmeckend, aber vielfach zur Bereitung des sogen. Maisbrotes gebraucht; D. alata L., von Pernambuco aus eingeführt, D. Batatas DC., von den Antillen importirt, D. bulbifera L., von St. Thomas und D. vulgaris Miq., aus Angola nach Brasilien gebracht. Eine Giftigkeit der Luftknollen, wie sie bei D. bulbifera in Afrika beobachtet wurde, ist in Brasilien nicht constatirt. Der Stärkemehlgehalt ist bei diesen nur wenig geringer (14,86 %) als bei den Erdknollen (16,83 %). Die Erdknolle wird vom Volke als energisch wirkendes Diureticum benutzt, indem man entweder die rohen Scheiben oder esslöffelweise den ausgepressten Saft der zerriebenen Knolle einnimmt. Möglicherweise steht die Wirkung mit einem braunen, scharfen Weichharze in Verbindung. Dioscorea bulbifera wird jetzt in allen tropischen Staaten cultivirt und fehlt in keinem Gemüsegarten. In den Blattachseln dieser Schling-Pflanze befinden sich kleine stachelartige Auswüchse, aus welchen sich später fleischige Knollen entwickeln. Diese Dioscorea, welche durch Pflanzung der Luftknollen eine sehr ergiebige Ernte liefert, giebt ausserdem nach 10—12 Monaten eine fast kopfgrosse, stärkemehlreiche Erdknolle. Die Luftknollen haben die Grösse eines Apfels, sind meistentheils eiförmig, oben gewölbt, unten plattgedrückt, kahl, glänzend glatt von aschgrauer Farbe. Unter der feinen Oberhaut ist das Mark violett, im Durchschnitt orangegelb, gekocht gelblich, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem, mehligem Geschmack, welches einer Mischung von Spinat und Kartoffel ähnlich ist. Das Gewicht der Knollen beträgt durchschnittlich 140—200 g. Die Erdknollen haben die Grösse einer Faust bis zu der eines Kindskopfes, sind rundlich, auf beiden Seiten mehr oder weniger abgeplattet, aussen bräunlich gelb, warzig, dicht besetzt mit heller gefärbten, haarförmigen Wurzelfasern. Im Durchschnitt sind sie orangegelb mit dickflüssigen Schleimtropfen. Gewicht 150 bis 1200 g. Sie halten sich bis zu zwei Monaten, während die Luftknollen nur 8 Tage lang aufbewahrt werden können. Beide Knollenarten enthalten hauptsächlich Stärkemehl, etwas Glykose und Fett. Bemerkenswerth ist der Chlorophyllgehalt der Luftknollen. Das Fett beider Knollen ist gelb, geruch- und geschmacklos; in der Erdknolle ist es theilweise durch ein braunes, scharf schmeckendes Weichharz ersetzt. Ein Glykosid ist in den Knollen nicht nachweisbar. Sehr grosse Knollen von 2,5 bis 3 kg liefert D. vulgaris Miq., welche eine Lieblingsspeise der Neger darstellen. Manche einheimische Arten, z. B. Dioscorea sinuata Vellos., D. adenocarpa Mart. werden nicht cultivirt und dienen ausschliesslich zur Brotbereitung (mit Maismehl).

Dipterocarpaceae.

Ueber die *natürliche Ordnung der Dipterocarpaceen* hat Dietrich Brandis[1]) in der Versammlung der Pharmaceutical Society vom 12. December 1894 einen sehr interessanten Vortrag gehalten. Brandis weist darin auf die mannigfachen Aehnlichkeiten hin, welche die Dipterocarpaceen und Coniferen darbieten, insofern viele Arten aus beiden Familien geschlossene Wälder bilden und beide aromatisch ölige Flüssigkeiten in besonderen Harzräumen produciren, die mit einem Epithelium von dünnwandigen secernirenden Zellen bekleidet sind. Von den Angehörigen der Gattung Dipterocarpus liefern Dipterocarpus laevis Ham., D. alatus Roxb. und einige andere das unter dem Namen Woodoil oder Gurjunbalsam bekannte Product, das technisch zum Firnissen ausserordentlich viel benutzt wird und in alten Bäumen sich nicht bloss in den erwähnten Harzgängen, sondern auch in den radial verlängerten Zellen der Markstrahlen findet. Alle Gurjunöl liefernden Dipterocarpusarten sind einzeln oder nur in kleinen Gruppen in Wäldern aus anderen Bäumen wachsende Bäume, deren Gebiet östlich vom Bengalischen Meerbusen liegt (Chittagong, Arakan, Pegu, Tenasserim, Andamanen und Nikobaren). Zur Gewinnung des Balsams werden tiefe Nischen durch die Rinde in das Holz gehauen, nahe am Grunde des Stammes, die unterste etwa 4—6 Zoll tief und 12—18 Zoll weit, die höheren schmäler; der Boden der Nische wird leicht ausgehöhlt und füllt sich in wenigen Tagen mit dem aussickernden Oele. Verharzt das Oel an der Oberfläche der Nischen und hört das Fliessen auf, so wird die Höhle ausgekratzt, oder man zündet ein kleines Feuer in der Höhle an, worauf dann das Oel wieder zu fliessen beginnt. Durch Wiederholung dieser Manipulation vergrössert sich die Höhle allmählich nach oben, oft bis zu einer Länge von 6 Fuss. In Birma giebt eine dort Eng genannte Art, D. tuberculatus, einen dickeren Balsam, der besonders zur Herstellung von Fackeln dient und sehr reichlich zu erhalten ist, da diese Art ganze Wälder bildet. Man mischt den Balsam mit zerfallenem Holze oder mit Sägespänen und umgiebt die Masse mit den Blättern von Licuala peltata und anderen Palmen oder mit Pandanusblättern. Die Bäume erreichen oft eine Höhe von 100 Fuss bis zur Baumkrone; die jungen Bäume haben grosse Blätter von über 2 Fuss Durchmesser und stehen so dicht, dass sie keine anderen Bäume aufkommen lassen. Aehnlich verhält es sich mit Shorea robusta in Hindostan und Vorderindien, dem reine Wälder von immenser Ausdehnung am Fusse des Himalaya bildenden sogen. Sâl, der aber keinen Balsam, sondern Harz liefert, wie dies von den 320 wohlcharakterisirten Arten der Familie fast durchgängig geschieht; nur die Species der Gattung Dryanobalanops liefern Kampheröl und Borneokampher. Von ökonomischer

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1277, 497.

Bedeutung sind übrigens noch verschiedene Dipterocarpaceen wegen des Fettes ihrer Samen. In der Regel enthalten die Dipterocarpaceensamen kein Eiweiss, sondern bestehen vollständig aus dem Embryo mit zwei Kotyledonen, die meist nach der Basis zu zweitheilig sind. Die Zellen der Kotyledonen und ebenso die der Radicula sind meist mit Stärkemehl, in den Gattungen Shorea, Vateria und Isoptera mit Fett gefüllt. An der Westküste von Vorderindien liefert Vateria indica den als „Piney tallow" oder „Vegetable Butter" bezeichneten, zu Kerzen verwendeten Talg, der in den Bazars von Kanara einen Handelsartikel bildet.

Ericaceae.

Ledum palustre als Mittel gegen Bronchial-Katarrhe empfiehlt Rich. Hilbert [1]). Bei den chemisch gleich wirkenden Ledum palustre L. und latifolium Lam. lag es nahe, auch ersteres auf seine Wirkungen bei Katarrhen zu verwenden, da in Amerika die Blätter der letztgenannten Pflanze bereits vor der Entdeckung des neuen Kontinents gegen Lungenkrankheiten angewendet wurden. Hilbert wandte nun seit drei Jahren L. palustre L. an und zwar in 200 Fällen von acutem und chronischem Bronchialkatarrh wie einer kleinen Epidemie von Tussis convulsiva. Beobachtet wurde eine deutliche und angenehm empfundene Vermehrung und Erleichterung der Expectoration. Das Sekret wurde flüssiger, der Husten weniger quälend, die starke Athemnot legte sich, das Fieber wurde schwächer, starker Schweiss stellte sich ein. Die chemische Untersuchung der Blätter ergab nach Meissner in 500 T.: 7,8 flüchtiges Oel, 57,0 Chlorophyll, 37,5 Harz, 34,0 Gerbstoff mit apfelsaurem und essigsaurem Kali und Kalk, 15,0 Glykose, 22,0 braunen Farbstoff, 30,0 Wasser, 34,0 Extractivstoffe, 186,5 Gummi, 55,0 Faserstoff — dann Ericolin ($C_{68}H_{56}O_{42}$) Ledumkampher ($C_{28}H_{48}O$) und Leditannsäure.

Vaccinium Myrtillus. Ueber den *Heidelbeerfarbstoff* siehe Nahrungs- und Genussmittel unter „Wein".

Euphorbiaceae.

Croton Eluteria. A. W. Southall [2]) hat auf Veranlassung von Holmes eine Rinde untersucht, die wahrscheinlich einer *bisher unbeschriebenen Art von Cascarilla* aus Columbia angehört. Die Rinde hat einen anhaltend bitteren Geschmack und bildet ½ Fuss lange und etwa ½ Zoll dicke Stücke. Sie ist aussen von einer dunkelbraunen bis schwärzlich grauen Korkschicht bedeckt, schwach längsrunzlig und an einigen Stellen querrissig. Die Innenfläche ist dunkelgelb, mit feinen Längsfurchen, der Bruch faserig. Auf dem Querschnitt sieht man eine Anzahl von Korklagen, nach innen zu eine grosse Schicht tangential verlängerter Steinzellen und darunter kurze Bastfasern, die nicht so

1) Memoralien Jahrg. XXXVII, 1, 13—17. Durch Beihefte zum Bot. Centralblatt 1894, 285. 2) Pharm. Journ. Transact. 1894, 574.

verdickt wie bei Cinchonen erscheinen. Die Rinde enthielt 9,5 % Feuchtigkeit, 3,7 % Asche, Kautschuk, Zucker und ein saures, in Alkohol und Aether lösliches Harz (Schmelzpunct 221 °), das den bitteren Geschmack der Rinde bedingt. Mit Aetzkali geschmolzen, giebt es Baldriansäure und Phloroglucinol.

Mallotus Philippinensis. Wie durchaus nöthig es ist, den *Aschengehalt der Kamala* für die officinelle Droge zu fixiren, zeigen neuere Untersuchungen von Pietro Bartolotti[1]), wonach eine in Rom gekaufte gereinigte Kamala nicht weniger als 16 % graue Asche gab. Eine andere Handelswaare lieferte 40 % Asche, die zum grossen Theile aus kleinen Körnchen Quarz und Eisenoxyd bestand und offenbar ihr Dasein absichtlichem Zusatze von Sand verdankte. In der Asche der Kamala ist nach Bartolotti stets Mangan in erheblicher Menge vorhanden. Die in der Kamala aufgefundenen Stoffe Rottlerin (Anderson), Mallotoxin (Perkin), Kamalin (Merck) und der von Jarcin daraus isolirte krystallisirte Körper sind identisch und entsprechen der ursprünglich von Anderson angegebenen Formel.

Mercurialis annua. Als ein neues *Catharticum* hat G. de Letter[2]) das getrocknete *Bingelkraut* empfohlen. Als Dosis wird ein wässeriger Aufguss von 20 bis 30 g oder 0,1 bis 0,2 eines alkoholischen Extractes angegeben. Neu ist dies Mittel nicht, sondern schon den alten Aegyptern bekannt; Dioskorides, der die Herba Mercurialis der Römer unter dem Namen Linogostis genau beschreibt und die männliche und weibliche Pflanze unterscheidet, sagt davon bereits, dass es als Gemüse gekocht Abführen errege. Es ist bis in das vorige Jahrhundert hinein ziemlich viel medicinisch benutzt worden, besonders ein daraus bereiteter Sirupus Mercurialis, der den Sirupus Sennae cum Manna vertrat. Kenntnisse über die activen Principien der Pflanze liegen nicht vor.

Ricinus communis. Ueber die *Production des Ricinusöles in Indien* berichtete der Consul der Vereinigten Staaten in Calcutta[3]). Die Gewinnung des Ricinusöles in Madras erfolgt nach drei verschiedenen Methoden. 1. Die Samen werden geröstet, gepulvert und mit der vierfachen Menge Wasser versetzt. Die Mischung wird unter Umrühren gekocht, das aufschwimmende Oel abgeschöpft und der Rückstand am nächsten Tage von neuem gekocht. 2. Die Samen werden zuerst erhitzt, dann an der Sonne getrocknet, gepulvert und wie bei 1. behandelt. 3. Die Samen werden eine Nacht hindurch in Wasser eingeweicht, am nächsten Tage in einer Oelmühle gemahlen etc. Dieses Oel wird hauptsächlich zum Brennen und zu Zwecken der Färberei verwendet. — In Bengalen werden die Samen in einer Pfanne eingeröstet, ohne enthülst zu werden, dann mit Wasser angerührt in einem irdenen Gefässe gekocht. In dem Maasse als das Wasser ver-

1) Gazz. chim. Ital. T. 24, 1. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1894, I. 30; durch Pharm. Ztg. 1894, 288. 3) Journ. Soc. Art. durch Pharm. Journ. and Trans. 1894, No. 1229, 562.

dampft, erscheint das Oel auf der Oberfläche und wird in ein anderes Gefäss abgegossen. Der Topf wird dann vom Feuer entfernt und nach dem Abkühlen in die Sonne gestellt, worauf weitere Oelmengen abgeschöpft werden können. Das so erhaltene Oel muss wiederholt gekocht werden, um die Unreinigkeiten aus demselben zu entfernen. Es dient ebenfalls nur zu Brennzwecken. — In Calcutta wird hauptsächlich ein sehr reines Medicinalöl nach folgender Methode gewonnen. Die ausgelesenen Samen werden auf einen glatten Tisch geworfen und mit einem Holzhammer in mehrere Stücke zerschlagen, wodurch das leichte Abfallen der Schalen ermöglicht wird. Die Kerne gehen dann durch eine Reinigungsmaschine, werden hierauf nach dem Trocknen an der Sonne mit Hülfe einer Maschine zerquetscht und ohne Anwendung von Wärme gepresst. Das abfliessende Oel wird an der Sonne gebleicht, dann unter Kohlezusatz gekocht. Es ist sehr wichtig, hierbei die richtige Temperatur inne zu halten, was nur durch lange Erfahrung erreicht wird. Da die Samen während des Pressens nicht erwärmt werden, resultirt ein Oel von sehr guter Beschaffenheit. Es wird allerdings nur eine Ausbeute von 10 % erhalten. Soll das Oel nur zu technischen Zwecken Verwendung finden, so erwärmt man die Pressen und erzielt dann eine viel höhere Ausbeute. — In Assam wird die Ricinuspflanze als Nahrung der Seidenraupe cultivirt. Die Stammrinde liefert einen ausgezeichneten Papierbrei.

In ostindischen Zeitungen wird die Nothwendigkeit betont, den *Export von Ricinusöl* auf gleiches Niveau mit der Ausfuhr von Ricinussamen zu bringen, indem man zweckmässigere Oelmühlen einrichtet, das Verfälschen des Oeles unterlässt und somit an Ort und Stelle ein für medicinische Zwecke geeignetes Ricinusöl herstellt, das bisher aus Ostindien nicht bezogen werden kann.

Fungi.

Verzeichniss der essbaren und giftigen Pilze [1]).

Zur *Verhütung von Vergiftungen durch Pilze* [2]).

Claviceps purpurea. Bekanntlich hatte schon die Pharmacopoea Germ. II. die Bestimmung getroffen, dass *gepulvertes Mutterkorn* nur nach vorausgegangener Entfettung mit Aether vorräthig gehalten werden dürfte. Obschon ein solches Pulver dem Verderben nur wenig oder gar nicht unterworfen war, so ist das jetzt geltende Arzneibuch doch dazu übergegangen, das entölte Präparat vom Gebrauch auszuschliessen, weil durch die Aetherbehandlung anscheinend therapeutisch wirksame Stoffe aus dem Mutterkorn entfernt werden. Giuseppe Bertini [3]) schlägt neuerdings vor, zur Darstellung eines haltbaren Pulvers das Mutterkorn mit Benzin vollständig auszuziehen. Das so herge-

---

1) Pharm. Centralb. 1893, 700. 2) ebenda 1894, 675.
3) Bullet. Chim. Farm. 1894, 22.

stellte Pulver soll an seinen therapeutischen Eigenschaften nichts einbüssen.

Die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches über die *Dispensation des Mutterkorns* hat, wie J. Knobloch[1]) ausführt, einen Nachtheil, auf den bisher noch nicht aufmerksam gemacht worden ist, nämlich den, dass ein so grobes Pulver, wie es aus der Mühle herauskommt, ganz unmöglich im Stande ist, seine volle Wirksamkeit zu entfalten, zumal das darin enthaltene Oel das Eindringen von Feuchtigkeit (im Magen), also auch das Auflösen der Alkaloïde bedeutend erschwert. Nun ist es auffallend, dass man sich zwar ausserordentlich bemüht hat, Vorschriften zum Pulvern von Secale cornutum zu finden, während es doch viel näher lag, die alte Methode, deren Fehler doch lediglich in der Verwendung von Aether zum Entölen lag, zu verbessern. Dies glaubt Verf. ebenfalls zu erreichen durch die Anwendung von Petroleumäther an Stelle des Aethers. Man stösst zu diesem Zwecke die Droge zu grobem Pulver im Stossmörser, übergiesst sie mit etwa der dreifachen Menge Petroleumäther und lässt sie unter häufigem Umschütteln etwa 8 Tage stehen, nach welcher Zeit man abfiltrirt und trocknet. Nun lässt sich die Masse leicht zu feinem Pulver stossen. Man erhält auf diese Weise ein Präparat, das alle wirksamen Substanzen enthält, da Cornutin bekanntlich in Petroleumäther unlöslich ist, den Magen nicht belästigt und leicht im Stande ist, seine wirksamen Bestandtheile an den Magensaft abzugeben.

Spasmotin (Sphacelotoxin) nennt Jacoby ein von ihm aus dem Mutterkorne isolirtes Alkaloïd, welches laut Mittheilung der Firma C. F. Boehringer & Söhne[2]) physiologisch dadurch charakterisirt wird, dass es einen Gefässkrampf der kleinen Arterien hervorruft, welcher zur Thrombose derselben und zu Gangraen der von ihnen versorgten Gewebe führen kann; ausserdem kommt der Substanz aber auch noch eine erregende Wirkung auf den schwangeren Uterus zu. Das Verfahren zur Herstellung des Spasmotins ist auf die Eigenschaft desselben begründet, in Aether löslich, in Petroläther unlöslich zu sein. Man extrahirt entweder das Mutterkorn direct mit Aether und fällt das Spasmotin aus dem eingeengten Aetherextract durch Zusatz von Petroläther aus, oder man entfernt zuerst durch Extraction des Mutterkornes das in demselben enthaltene Oel und entzieht dem Mutterkorne erst dann durch Aether das Spasmotin. In beiden Fällen soll man das Spasmotin frei von Oel und sonstigen Beimengungen in unzersetztem chemisch reinen Zustande als ein gelbes Pulver von amorphem Aussehen erhalten, welches in Wasser, verdünnten Säuren, Petroläther unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol ist. Das Spasmotin bildet mit Alkalien Salze, aus denen es schon durch

1) Pharm. Ztg. 1894, 864.
2) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Apoth.-V. 1894, No. 14.

Kohlensäure wieder ausgefällt werden kann. Aus Benzol kann man es in Krystallen gewinnen. Es scheint ihm die Formel $C_{20}H_{21}O_{9}$ zuzukommen. Die im Eingange dieses mitgetheilten physiologischen Wirkungen kommen dem Spasmotin und dem Natriumsalze (? B.) desselben zu; letzteres eignet sich auch zur subcutanen Application, da es keinerlei locale Erscheinungen bedingt. Versuche an einer geburtshülflichen Klinik ergaben, dass mit dem Spasmotin dieselben Wirkungen wie mit dem Secale cornutum erzielt werden können. Es können Gaben bis 0,1 g ohne Bedenken gegeben werden; die bisher in der Regel angewendeten Dosen betrugen 0,04—0,08 g. (Diese dürftigen Angaben dürften zur Charakteristik des „Spasmotin“ genannten Körpers nicht genügen, sie scheinen indessen einen hinreichenden Grund zu der Annahme zu geben, dass Jacoby es mit mehr oder weniger reinem Cornutin zu thun gehabt hat, welches nach Keller das einzige Alkaloïd des Mutterkornes ist und sich ebenfalls nicht in Wasser und Petroläther, wohl aber in Alkohol wie Aether löst.)

Mit Rücksicht darauf, dass die oben angegebene Formel Stickstoff nicht enthält und dass das Spasmotin mit Alkalien Salze bildet, ist, wie E. Laves[1]) hierzu bemerkt, der Ausdruck Alkaloïd unverständlich. Es lässt das *Spasmotin* eher einen Vergleich mit der Sphacelinsäure als mit dem Cornutin Koberts gerechtfertigt erscheinen. Die leichte Zersetzlichkeit des Spasmotins durch Alkalien erklärt es, dass Kobert es in reinem Zustande nicht erhalten hat, da er das Mutterkorn mit Alkali behandelte. Die klinischen Versuche mit dem Spasmotin sind allerdings noch nicht als abgeschlossen zu betrachten, doch scheint es nach den Angaben von Prof. Freund in Strassburg in der Gynäkologie eine grosse Zukunft zu haben.

Die so abweichenden Resultate der verschiedenen Erforscher des *Mutterkorns* beruhen nach Ansicht von Gehe & Co.[2]) vorzugsweise auf der Verschiedenheit der zur Darstellung verwendeten Droge. Herkunft, Standort, Bodenbeschaffenheit, Klima, Feuchtigkeit, das Verfahren beim Einsammeln, Trocknen u. s. w. scheinen von wesentlichem Einflusse auf die Entwickelung der wirksamen Bestandtheile zu sein, die doch jedenfalls aus den Eiweissstoffen des Korns unter Einwirkung des Pilzmycels entstehen. Je feuchter das Korn gewachsen, je weniger sorgfältig es gesammelt und getrocknet ist, desto kräftiger wirkt es. So lässt es sich erklären, dass, nach Keller, sorgfältigst gesammeltes und getrocknetes Mutterkorn fast kein Ergotinin enthielt, dass aus manchen Posten fast nur amorphes, aus anderen nur krystallisirtes Ergotinin erhalten werden kann; dass es einmal gänzlich unwirksam ist, während es ein andermal zu den giftigsten Körpern zählt. Machen diese Umstände die Darstellung der Mutterkornpräparate in hohem Grade unsicher, so wird diese

1) Apoth. Ztg. 1894, 490. 2) Handelsber. 1894, Sept.

weiter erschwert durch die grosse Zersetzbarkeit und Empfindlichkeit der Präparate gegen Reagentien. So z. B. färben sich manche Ergotininpräparate in alkoholischer Lösung in ganz kurzer Zeit roth, die Lösung nimmt zuletzt die blauviolette Farbe des Mutterkorns an und giebt dann überhaupt keine Alkaloidreaction mehr. Ueberhaupt fehlen chemische Identitätsreactionen der verschiedenen Stoffe gänzlich. Nur die eine bekannte Reaction mit Schwefelsäure ist ihnen allen gemeinsam. Das einzige Criterium zur Erkennung des Stoffes, den man unter den Händen hat, bleibt das umständliche und nicht überall ausführbare physiologische Experiment. Das Cornutin scheint sich erst aus dem Ergotinin bei der Herstellung durch Einwirkung von Reagentien zu bilden; denn ein versuchshalber von Ergotinin befreites Mutterkorn lieferte, auf Cornutin verarbeitet, keine Ausbeute, die überhaupt ganz vom Gehalte des Mutterkorns an Ergotinin abhängt. Die Sphacelinsäure ist bislang nur als schwarzes Harz zu erhalten gewesen; jeder Reinigungsversuch scheiterte, da diese Säure durch Berührung mit Alkali sofort unwirksam wird. Ein in letzter Zeit in Arbeit genommenes grösseres Quantum Mutterkorn hat neben anderen bekannten Körpern auch eine Substanz geliefert, die Gehe u. Co. als identisch mit dem „Spasmotin" (Spasmotoxin oder Sphacelotoxin) genannten Körper halten, da sie sich in ihren Eigenschaften mit den für das Spasmotin veröffentlichten deckt. Sie bildet ein gelbes Pulver von saurem Charakter, geht mit Ergotinin eine Verbindung ein, in der sie wohl auch im Mutterkorn enthalten ist. Ob sie identisch ist mit reiner Sphacelinsäure, erscheint zweifelhaft.

Ueber den *Nachweis von Mutterkorn* s. Nahrungs- und Genussmittel (Mehl); über die Werthbestimmung des Mutterkorns siehe S. 17.

Beiträge zur Kenntniss der Badjaga lieferte L. Traxler[1]). Diese Droge, ein fast ausschliesslich russisches Volksheilmittel, sind Schwämme, welche im Gebiet des Dnjepr und der Samara gesammelt werden. Das Einsammeln findet im Monat August statt, wo nach dem Sinken des Wasserspiegels die Weidenzweige, an welche sich die Schwämme ansetzen, nicht mehr, wie zu anderen Jahreszeiten, vom Wasser bedeckt werden. Die an der Sonne getrockneten und gebleichten Schwämme werden hauptsächlich nach St. Petersburg gesendet. Zur Untersuchung gelangten grosse Colonien von zwei Süsswasser-Schwammarten Euspongilla lacustris (Lbkn) Wejd und Ephydatia fluviatilis (Lbkn) Wejd. Gewöhnlich besteht die Droge noch aus folgenden, sämmtlich in Russland vorkommenden Arten: Spongilla fragilis Leydi, Meyenia Mülleri (Lbkn) Wierz, Carterius Stepanowii (Dyb) Petr., Trochospongilla horrida Weltner. Die hauptsächlichsten Bestandtheile der Badjaga sind: Kieselerde (30,4 %), Pectinstoffe, fett- und harzartige Substanzen (18,64 %), Schleim, Calcium-, Alu-

1) Pharm. Zeitschrift für Russland 1894, No. 39 u. 40.

minium- und Eisensalze. Besondere Beachtung verdienen die Kieselsäurenadeln, welche man aus diesen Schwämmen durch successive Behandlung mit Natriumcarbonat, Schwefelsäure und Ammoniak oder nach einer anderen Methode mit Salpetersäure erhalten kann. Diese blendend weissen Kieselnadeln (Spiculae spongiae fluviatilis) stellen unter dem Mikroskop betrachtet, prachtvolle Gebilde dar. In der Medicin sollte dieses Präparat als sterilisirbares Hautreizmittel Verwendung finden, indessen ist über diesbezügliche Versuche noch nichts bekannt geworden.

Boletus edulis. Im Steinpilz wurde von E. Winterstein[1]) ein *Kohlenhydrat* neben *Trehalose* aufgefunden und in der Weise gewonnen, dass der äusserst fein gemahlene Pilz zunächst mit Aether entfettet, sodann mehrere Male mit 90 %igem Alkohol ausgekocht, darauf mit Wasser in der Kälte wiederholt ausgewaschen und zuletzt zwecks möglichst vollständiger Entfernung der Proteïnstoffe mit kalter 1/2 bis 1 %iger Kalilauge ausgezogen wurde. Nachdem das Alkali durch Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt worden war, wurde der Rückstand mit 2 1/2 %ig. Schwefelsäure einige Stunden lang behandelt; es bildete sich hierbei nach einiger Zeit eine dickflüssige schleimige Lösung, die beim Erkalten zu einer Gallerte gestand. Die erwärmte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, durchgeseiht, durch Eindampfen auf dem Wasserbade wieder concentrirt und mit 90—95 %igem Alkohol versetzt. Der sich ausscheidende Körper wurde mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, darauf mit absolutem Alkohol und Aether behandelt und im Exsiccator getrocknet. Das so erhaltene Product stellt eine weisse bis hellgelbe, amorphe, fein faserige Masse dar, die sich allmählich in 5 %iger Kalilauge löst. In Kupferoxydammoniak ist sie nicht löslich. Verdünnte Schwefelsäure bildet bei längerem Kochen eine schleimige Lösung und bewirkt nur nach sehr langem Kochen eine Inversion; Chlorzink oder Jod und Schwefelsäure färben die Substanz gelb; durch Behandeln mit einem Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure vom spec. Gew. 1,05 und darauffolgendes Digeriren mit verdünntem Ammoniak wird sie vollständig gelöst. Der Körper ist nach der Formel $(C_6H_{10}O_5)x$ zusammengesetzt. Es dürfte also der in dem Steinpilze in nicht unbedeutender Menge enthaltene Stoff zu den Kohlenhydraten zu zählen sein. Winterstein schlägt vor, dieses Kohlenhydrat als Paradextran zu bezeichnen.

Für einzelne Pflanzenculturen scheint ein bisher für unschädlich geachteter Pilz verhängnissvoll werden zu können. Es ist dies *Botrytis cinerea*, die Conidienform eines Becherpilzes, Sclerotinia Fuckeliana, deren Sclerotien sich ebensowohl von den Conidiophoren der Botrytis cinerea als von den Apothecien der genannten Peziza entwickeln können. Nach Prillieux und Delacroix[2]) ist der Pilz in der Umgegend von Fontainebleau für eine Menge von Garten- und Gewächshauspflanzen gefährlich,

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 3098. 2) Comp. rend. T. 119, 744.

indem seine sterile Form deren Wurzeln wie ein Flechtwerk von feinem Garne umgiebt und die Pflanzen zum Absterben bringt. Bekannt ist, dass Botrytis cinerea manchmal massenhaft auf reifenden Trauben gefunden wird, ohne dass man ihr Schädlichkeit beimisst. In einzelnen Gegenden Frankreichs hat man sie durch die Anwendung von Kupfersalzen vertrieben und auch in Fontainebleau hat eine Brühe von Kupfersaccharatlösung (4 %) bei Gartenpflanzen gutes Resultat gegeben. Für die Pharmacie ist es von Bedeutung, weil zu den befallenen Pflanzen auch Lactuca und Gentiana gehören. Im Jahre 1888 kam im Jura eine wahre Epidemie von Botrytis cinerea bei Gentiana lutea vor.

Ueber das *Vorkommen und Verschwinden der Trehalose im Lactarius piperatus Scop.* macht Em. Bourquelot[1]) Mittheilungen. Bei einer Reihe von Untersuchungen fiel es auf, das frischgesammelte Pilze beträchtliche Mengen Trehalose enthielten; als dieselben aber zum Zwecke der Darstellung dieser Zuckerart vor der Verarbeitung getrocknet wurden, um die Manipulationen zu vereinfachen, fand Verf. keine Spur von Trehalose, wohl aber grössere Mengen Mannit. Weitere Forschungen klärten diese Eigenthümlichkeit auf, und zwar fand E. Bourquelot, dass nicht das Austrocknen an sich die Umwandlung der Trehalose in Mannit bedinge, sondern dass dieselbe in einem Weiterleben des Pilzes nach dem Sammeln ihre Erklärung fände. Durch dieses Weiterleben verschwindet die Trehalose in kurzer Zeit, ebenso wie sie auch in den älteren Individuen verschwindet, deren Wachsthum im Boden nicht gestört wird. Es wird hierdurch erklärlich, dass verschiedene Forscher (Braconnot, Knop und Schnedermann, Bolley) stets nur Mannit nachgewiesen haben. Entweder haben dieselben getrocknete Pilze verarbeitet, oder sie haben zu lange Zeit bis zur Ausführung der Analyse verstreichen lassen. Um die Umwandlung der Trehalose aufzuhalten, schlägt Verf. Chloroform als Conservirungsmittel vor. Nach 16stündigem Verweilen in Chloroformdämpfen fanden sich, neben Trehalose, nur sehr geringe Mengen von Mannit vor.

Die *Kohlenhydrate der Pilze* betitelt sich eine Arbeit von M. Em. Bourquelot[2]). Unter diesem Titel hat der Verf. diejenigen seiner Arbeiten zusammengestellt, welche über die zuckerhaltigen Pilze handeln. Die Zahl der untersuchten Arten beläuft sich auf 212. Von diesen gehören 17 zu den Ascomyceten, 194 zu den Basidiomyceten, 1 zu den Myxomyceten (Aethalium septicum). Die Basidiomyceten setzen sich zusammen aus 2 Tremellini, 183 Hymenomyceten und 9 Gasteromyceten. Bei den 212 Arten wurde die Trehalose 142 mal, der Mannit 116 mal, beide gleichzeitig 46 mal gefunden. Indessen haben diese Zahlen keinen physiologischen Werth, da die Pilze nicht unter denselben Bedingungen untersucht wurden. Einige waren, bevor sie zur Ana-

1) Bullet. de la Soc. mycolog. de France T. VII, Fasc. I, S. 5.
2) Bullet. de la Soc. Myc. de France Fasc. I. 1898.

lyse verwendet wurden, bei niedriger Temperatur getrocknet, andere wurden in frischem Zustande analysirt etc. Zunächst haben die Untersuchungen erwiesen, dass die Zuckerarten sich sowohl während des Trocknens als auch während der Conservirung der frischen Proben modificiren. Die Trehalose verschwindet am häufigsten vollständig; sie verwandelt sich in Mannit, deren Menge sich alsbald allmählich vermindert; endlich kann man bemerkenswerthe Mengen Glykose entstehen sehen. Wirkliche Resultate wird man also nur dann erhalten, wenn man im Stande ist, den reifen Pilz unmittelbar nach der Ernte möglichst schnell zu analysiren. Der Verf. hat folgende Zuckerarten aus Pilzen dargestellt: Glykose, Volemit, Mannit und Trehalose. Der Volemit ist ein neuer Zucker, welcher sich nur in Lactarius volemus findet. Er scheint mit dem Mannit isomer und in physiologischer Beziehung mit demselben identisch zu sein. Bezüglich des Mannits hat der Verfasser festgestellt, dass der Mannit der Pilze ebenfalls rechtsdrehend (+ 1,7 — 1,8°) ist wie derjenige der Manna. Trehalose scheint in allen Pilzen vorhanden zu sein. Es ist dem Verf. zwar nicht gelungen, dieselbe überall nachzuweisen — Russula, Lactarius, Psalliota, Lepiota et Elaphomyces enthielten keine Trehalose — aber es kann dies negative Resultat auch wohl auf die Art des Trocknens der Proben etc. zurückzuführen sein. Es würde somit der Ursprung der Entstehung der Trehalose auf Wachsthumserscheinungen beruhen und vielleicht mit dem Fehlen des Chlorophylls in gewissem Zusammenhange stehen. Das Auftreten der Trehalose variirt nach dem Alter des Pilzes. Sie wird aber erst dann gebildet, wenn die Pilze anfangen Sporen zu erzeugen, sie verschwindet allmählich während der Reife. Die Trehalose ist ausserdem localisirt. Sie findet sich ausschliesslich im vegetativen Gewebe der Frucht oder des Sporophorums, in dem Hymenophorum ist sie nicht vorhanden. Unter gewissen Bedingungen scheint die Trehalose in zwei Moleküle Glykose zu zerfallen. Auch ist beobachtet worden, dass die Trehalose in den Pilzen noch einige Zeit während der Aufbewahrung im Laboratorium vollständig durch Mannit ersetzt worden ist. Andererseits ist man im Stande, die Glykose durch nascirenden Wasserstoff in Mannit überzuführen, so dass man auch in den Pilzen einen ähnlichen reducirenden Vorgang für wahrscheinlich halten kann.

Von der französischen Regierung sind Consularberichte über das *Vorkommen von Trüffeln* in verschiedenen Gegenden eingefordert worden. Es hat sich dabei herausgestellt, dass weder in Marokko, noch in Salonichi, noch in Athen, noch in Macedonien, noch in den Villayets von Janina und Kossowo etwas über die Existenz von Trüffeln bekannt ist. Das Nichtbekanntsein in Marokko ist auffallend, da in Algier in der an Marokko grenzenden Provinz Oran zwei Arten, Tirmania africana und Terfezia Leonis, sich finden. Wie in Algier finden sich auch Trüffeln in Tunis und Tripolis. Die Trüffel von Tunis, dort Terfess genannt, sind nach Chatin identisch mit den Kamas von Damaskus, Ter-

fezia Claveryi Chat., und sollen überall in der Nähe einer mit dem Namen Arong Terfess belegten Pflanze wachsen, die nach der Bestimmung von Chatin Helianthemum sessiliflorum Pers. (Cistus sessiliflorus Desf.) ist. Die Trüffeln von Tunis sind durch weisses Fleisch ausgezeichnet und haben fein retikulirte Sporen, die zu 8 in den Sporangien sitzen. Verschieden davon sind die Trüffeln von Tripolis, die von der Dicke eines Hühnereies, mehr oder weniger birnenförmig sind, gelbweisses Fleisch und 6 oder 8 Sporen in jedem Sporangium haben. Sie sind identisch mit Terfezia Boudieri Chatin, die sich im Süden von Algier und (als Varietät) auch bei Damaskus findet. Die Trüffelproduction in Tripolis ist übrigens nur recht gering. Als die besten tripolitanischen Trüffeln gelten die von Mesrata [1]).

Geraniaceae.

Eine *anatomische Studie über das Rhizom von Geranium masculatum,* das in den Vereinigten Staaten zu den gebräuchlichsten Adstringentien gehört, liefert Edson S. Bastin [2]). Die Pflanze, allgemein unter der der ganzen Gattung Geranium zukommenden Bezeichnung Storchschnabel bekannt, ist in lichten Wäldern und auf Feldern in den nördlichen Staaten sehr verbreitet, geht westlich bis zum Mississippi und südlich bis Tennessee, fehlt im Felsengebirge und in der Küstengegend des Stillen Oceans. Sie ist ein aufrechtes, 10—18 Zoll hohes Kraut mit haarigem, gabelig sich theilendem Stengel, langgestielten Wurzelblättern und kurzgestielten, gegenständigen, haarigen und hellgrün gefleckten Stengelblättern; bei beiden theilt sich die runde, tief herzförmige Spreite in fünf keilförmige, lappige und oben abgestutzte Abtheilungen. Der Blüthenstand ist eine wenigblüthige Trugdolde; die Blumenkrone ist hellpurpurn, die Frucht hat die bekannte Schnabelform; die Samen sind fein genetzt. Das officinelle Rhizom ist 2—4 Zoll lang, $^1/_4$—$^3/_4$ Zoll dick, oft verzweigt, gebogen und stark knollig, aussen dunkelbraun, innen heller braun, in getrocknetem Zustande längsrunzlig. Die fast einfachen, am reichlichsten an der Unterfläche und den Seiten des Rhizoms entspringenden Wurzeln erreichen einen Durchmesser von fast $^1/_{25}$ Zoll an der Basis und sind meist weniger als 5 Zoll lang. An der Droge des Handels sind nur die Wurzelbasen vorhanden. Die Droge ist geruchlos und schmeckt rein zusammenziehend. Auf dem Querschnitte erkennt man eine breite Markschicht, eine deutliche, selten kreisrunde, an einzelnen Punkten der Oberfläche mehr genäherte Cambiumzone und wenige Gefässbündel in ungleichen Entfernungen von einander. Eigentliche Holzzellen sind nirgends vorhanden. Die Innenschicht der Rinde zeigt keine deutliche radiale Structur; die Aussenrinde besteht aus einer dünnen Korkschicht aus stark tangential verlängerten Zellen. Das im Herbst

1) Compt. rend. T. 119. 487.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 426.

gesammelte Rhizom ist reich an Stärkemehl, welches im Frühjahrsrhizom nahezu verbraucht ist. Eisenbläuender Gerbstoff ist fast in allen Zellen, in einzelnen reichlicher als in anderen vorhanden Solche tanninreiche Zellen, die meist aber auch etwas Stärke und Proteïde enthalten, stehen oft zu 2 oder mehr bei einander und sind durch das Gewebe unregelmässig zerstreut; das Tannin scheint sowohl in der Wand als im Zellinhalt vorhanden. Die Xylempartie der Gefässbündel besteht hauptsächlich aus treppenförmigen Tracheïden und parenchymatösen Elementen. Das Stärkemehl ist charakteristisch; die Körner sind glatt, lang, eirund, mit einem an der breiteren Partie belegenen Hilum, meist ohne Spalten, selten doppelt; um das Hilum liegt eine Reihe von Bogenlinien, die nächsten sind kreisförmig und excentrisch, die entfernteren elliptisch und je weiter entfernt, um so mehr excentrisch. Die längsten Körner sind etwa $^1/_{700}$ Zoll lang.

Globularieae.

Ueber *Heckel's Monographie der Globularien,* an welcher sich ausserdem noch Schlagdenhauffen und Moursou betheiligt haben, macht F. A. Flückiger [1]) folgende Mittheilungen: Die Globularien gehören zwischen die Gruppe der Myoporineen, Verbenaceen, Stilbineen einerseits und die Familie der Primulaceen, Plantagineen, Scrophulariaceen u. s. w. andererseits. Es sind ausdauernde Kräuter oder Halbsträucher mit Dauerblättern und gehören hauptsächlich der Mittelmeerflora und den wärmeren Ländern Mitteleuropas an. Die krautartigen Arten haben gestielte Niederblätter und kürzere Hochblätter, die meist ganzrandig, selten dornenartig, gewöhnlich von spatelförmigem oder eiförmigem Umrisse sind. Kelch fünflappig, selten lippenförmig, Corolle blau, röhrenförmig, meist mit zweitheiliger Oberlippe und dreitheiliger Unterlippe. Die vier Staubblätter fast gleich, abwechselnd mit den Lappen der Corolle zu oberst in der Kronröhre eingefügt. Die vierfächerigen Antheren öffnen sich in gemeinschaftlicher Längsspalte. Der Fruchtknoten besteht aus 2 Carpellen und enthält ein einziges anatropes Ovulum. Blüthen in endständigen, seltener blattwinkelständigen Köpfchen. Von besonderem Interesse sind die zweiknöpfigen Drüsen, welche in die Blattepidermis aller Globularia-Arten und einiger Selago-Arten eingesenkt sind und körniges Calciumcarbonat aussondern. Es wäre interessant, die Entstehung und Bedeutung dieses Secretes genau zu kennen. Schlagdenhauffen erhielt durch Auskochen der Globularia Alypum mit Chloroform eine während der Abkühlung gelatinirende Masse und einen flüssig bleibenden Antheil, der aus Fett und Harz mit wenig Chlorophyll bestand. Die schmierige Masse zeigte unter dem Mikroskope Krystalle, welche aus Aceton umkrystallisirt werden konnten und als Zimtsäure erkannt wurden. Im weiteren Verlaufe wurden noch Glo-

1) Ph. Post 1894, 188 (mit Abbildungen).

bularin, Globularetin, Mannit und geringe Mengen eines ätherischen Oeles erhalten. G. vulgaris und G. nana Lamarck, die Hochgebirgsform der G. cordifolia, enthielten dieselben Bestandtheile, so dass die chemische Thätigkeit der Globularien als eine ihrem Wesen zukommende, weniger von äusseren Bedingungen beherrschte Function angenommen werden kann. G. Alypum wurde von jeher in der süd-französischen Volksmedicin als Purgans und Fiebermittel angewendet. Moursou hat durch Versuche nachgewiesen, dass das Globularin antipyretisch wirkt, während das Globularetin purgirt und sich auch als Diureticum und excitirendes Mittel erweist. Das äth. Oel betrachtet er als entschiedenes Diureticum. Die Zimtsäure und ihre Alkalisalze unterstützen die purgirende Wirkung des Globularetins und des Globularins auf die Circulation.

Gnetaceae.

Ueber die *therapeutische Wirkung der Ephedra vulgaris* [1]). Die grosse Verbreitung, die die Ephedra vulgaris seit einigen Jahren in Russland gefunden und die häufig genug in schamloser Weise als Panacee gegen alle möglichen Krankheiten angepriesen wird, hatte die medicinische Fakultät der Universität Kasan veranlasst, aus ihrer Mitte eine Commission niederzusetzen, welche die therapeutische Wirksamkeit dieses Mittels prüfen sollte. Nach eingehender Untersuchung kam die Commission zu dem Schluss, dass die Anwendung der Ephedra vulg. und monostachia (als Infuso-Decoct) bei chronischem und acutem Gelenkrheumatismus sich nicht gerechtfertigt hat und in jedem Falle der Salicylsäure nachsteht. Die therapeutische Wirkung dieses durchaus nicht indifferenten und noch unvollkommen untersuchten Mittels entspricht nicht der ungemein grossen Verbreitung desselben; der Gebrauch desselben kann nicht empfohlen werden. Nagai isolierte aus der E. vulg. var. helvetica Hook u. Thomps das Ephedrin, Merck das Pseudoephedrin, Spehr ein Alkaloïd, welches mit dem von Nagai dargestellten nicht identisch ist. Das Ephedrin erweitert die Pupille und verlangsamt die Thätigkeit des Herzens.

Ueber *Ephedrin* s. auch Organ. Verbdgn. (Alkaloïde).

W. Elborne [2]) weist auf die Möglichkeit einer *Verwechslung des Stammes* verschiedener in den tropischen Wäldern Asiens und Amerika einheimischen Bäume oder Kletersträucher aus der *Gattung Gnetum* mit Drogen aus der Familie der Menispermaceen, insbesondere mit Pareira brava hin, die in ihrer Structur grosse Analogien zeigen. Bekanntlich unterscheidet sich der Bau der Menispermaceen von anderen Dicotyledonen darin, dass die Gefässbündel eines jungen Zweiges, anstatt sich zu vereinigen und concentrische Ringe von Holz und Bast zu bilden, getrennt bleiben und von breiten radialen Massen von Zellgewebe, die den Mark-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 177.
2) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1258, 94 u. f.

strahlen des gewöhnlichen Holzes entsprechen, von einander geschieden sind. Nach einiger Zeit hören diese ursprünglichen Holzbündel zu wachsen auf, und in dem nach aussen vom Baste liegenden Rindenparenchym entsteht ein zweiter Kreis von Bündeln, dem ersten ähnlich, aber ohne Spiralgefässe. Nachdem diese Bündel sich vollständig entwickelt haben, hören sie wieder auf zu wachsen und ein dritter Kreis bildet sich, und so geht die Entwickelung weiter. Grade so verhält sich der Bau von Gnetum scandens, einem in den dichten Wäldern der West Ghats und Concan häufigen Klimmstrauche, dessen Samen als Nahrungsmittel dienen. Die Pflanze ist in Bombay unter dem Namen Kumbal oder Umbli bekannt. Sie hat gegenständige, lederartige, elliptisch-eirunde, 5—6 Zoll lange, gestielte Blätter, monöcische, in cylindrische Aehren gestellte Blüthen, von denen die männlichen einmännig sind und Antheren mit zwei getrennten Zellen zeigen, während die weiblichen aus zahlreichen nackten Eichen, mit Gliederhaaren gemischt, bestehen. Die Frucht ist eine einsamige Drupa, im reifen Zustande roth. Ein Unterschied in der Structur von Gnetum und Pareira ist übrigens darin gegeben, dass bei Gnetum an der Peripherie jedes Holzstrahles zahlreiche Fasern existiren, weshalb die Eingeborenen die Gnetumstämme auch zur Gewinnung von Bastfasern, die dem Hanfe an Stärke nicht nachstehen, verwenden. Dass übrigens noch manche anderen Pflanzenfamilien in der Structur Analogien mit den Menispermaceen bieten, z. B. die Begoniaceen, ist bekannt.

Gramineae.

Eine Mittheilung von Th. Peckolt[1]) über *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens aus der Familie der Gramineen* ist insofern von besonderem Interesse, als sie uns mit mehreren weniger bekannten aromatischen und einzelnen bitteren Gräsern bekannt macht. Andropogon squarrosus führt den Namen Raiz cheiroso, riechende Wurzel, wegen des starken aromatischen Geruches seines etwas geringelten Wurzelstockes und seiner 5—6 cm langen, 1—2 cm dicken, zahlreichen Wurzelfasern. Die Ausbeute an ätherischem Oele ist kaum geringer als in Indien, indem 500 kg der Wurzel in Cantogallo cultivirter Pflanzen 428,5 g hellgelben, etwas moschusartigen, ätherischen Oeles von 0,72 spec. Gew. enthalten, dessen ätherische Lösung feine glänzende Krystalle ausscheidet, welche Peckolt früher als Vetiveriasäure bezeichnete, jetzt aber für Angelicasäure hält. Ausserdem erhielt er durch Behandeln von ätherischem Extract mit Chloroform eine schwach bittere, in Wasser, Chloroform und verdünntem Alkohol unlösliche, in absolutem Alkohol, Aether und Amylalkohol lösliche, krystallisirende Substanz (Vetiverin), ein aromatisches Harz und eine Harzsäure. Die Wurzel, welche in kleinen, ca. 20 g wiegenden Bündeln auf den Markt kommt, findet in Brasilien vielfache An-

1) Amer. pharm. Rundsch. 1894, 109.

wendung, namentlich als Parfüm und zum Insectenschutze für Wäsche, auch als Stimulans, Carminativum und Diaphoreticum (im Aufguss [4,0 : 120,0 g, stündlich esslöffelweise], bei Hysterie und Migräne [zu 20—40 Tropfen einer Tinctur, 3 Mal täglich] und gegen Koliken [2—3 Tropfen des ätherischen Oeles auf Zucker]). Auch eine andere aromatische Andropogonart, A. densiflorus Stend., meist als Citronengras, aber auch als Negerparfüm oder wohlriechendes Gras bezeichnet, ist in Brasilien nur verwildert. Hier ist das riechende Princip, das an Citronen und Melisse erinnert, nur in den 40—60 cm langen, linear lanzettlichen Blättern vorhanden, die als schweisstreibender Thee und zu Kräuterbädern dienen, dagegen nicht in der schwach bitteren Wurzel. Auch in den Blättern schwindet es beim Trocknen. Das von dieser Species Gesagte gilt auch von einer als wohlriechendes Gras in den Staaten Rio de Janeiro, Minas und Alagoas bezeichneten Art, A. ceriferus Hack., die ihren Beinamen der wachsartigen Substanz dankt, die die Knoten der 1 ½ m hohen Halme staubförmig bedeckt. Noch anderen Species der Gattung Andropogon fehlt jede aromatische Substanz, z. B. A. bicornis L., das in allen tropischen Staaten Brasiliens bis zum Aequator gemein ist, ferner A. virginicus L., A. spathiflorus Kunth, A. minarum Kth., und nur die Wurzel enthält einen Bitterstoff, der vielleicht für die Verwendung bei Wassersucht und bei Leberaffectionen von Bedeutung ist. — Aromatische Gräser liefert auch die Gattung Elionurus. Bei verschiedenen Species, z. B. dem in den Südstaaten Jasmingras genannten E. rostratus duften die Aehren wie Jasmin; bei dem Mangagras, E. candidus Hack., ähnlich der Mangafrucht (von Mangifera domestica). Das Rhizom der erstgenannten Art hat einen ähnlichen, aber nicht so starken Geruch wie die Wurzel von Andropogon rostratus und wird wie diese benutzt. Die Aehrchen von E. candidus werden als Tisane (30 : 500) bei Blasenkatarrh und Gonorrhöe und in stärkeren Aufgüssen (30 : 150) bei chronischem Bronchialkatarrh gebraucht. Ferner ist ein ätherisches Oel in Melinis minutiflora Palisot, dem Honiggras oder Fettgras vorhanden, dessen kriechende, ½ bis 1 m lange Halme in allen Staaten südwärts von Bahia grosse Flächen auf den waldlosen Höhen bedecken. Die auf sandigem, trockenem Boden gewachsene Pflanze wird für heilkräftiger gehalten. Peckolt erhielt aus 100 kg frischem Gras 3,98 g eines dünnflüssigen ätherischen Oeles von 0,984 spec. Gew., ein braunes, geruchloses Harz, ferner Gallussäure und Gerbsäure. Auf letzteren beruhen die Heilwirkungen bei Diarrhöe, gegen welche das Gras ein beliebtes Volksmittel (im Aufguss 60 : 500) ist. — Ein Bitterstoff findet sich, wie der Name bitteres Gras, andeutet, in Pappophorum mucronulatum Ness., einer in den Camposgebieten der Staaten Minas, Bahia, Piauhy und Alagoas verbreiteten rasenbildenden Graminee, deren Blätter in Decoct (30 : 120) esslöffelweise bei Kolik gegeben werden. Ein arzneilich viel benutztes brasilianisches Gras ist Stenotaphrum glabrum

Trin., deren Varietäten americanum und multiflorum Döll. in den meisten Staaten Brasiliens wachsen. Die Wurzel des als kleines Gras oder Gartengras bekannten Rasengrases dient zum Ersatze der Radix Graminis. Auch einigen Panicumarten wird medicinischer Werth beigelegt. Panicum scandens Trin., der „Fuchsschwanz“, P. petrosum Trin. u. a. m. dienen besonders zu Kataplasmen, aber auch als auflösende und harntreibende Mittel. Ein im Innern des Landes vielfach zum Decken der Hüttendächer benutztes Gras, Imperata brasiliensis Trin., und noch mehr eine grössere Art derselben Gattung, I. caudata Trin., geniessen besonderen Ruf und werden auch von Aerzten bei Icterus und gelbem Fieber, namentlich in Verbindung mit Pilocarpus verordnet. Beide sind staudenartig, die Halme der ersteren Species sind 30—50 cm, die der letztgenannten $1^1/_3$ m hoch, die Blüthenähren seidenhaarig, silbergrau glänzend. Man benutzt die federkieldicken Wurzeln. Als Volksmittel gegen Diabetes sind Decocte der kleinen, griesartigen Früchte von Eragrostis pilosa Palisot und von der grösseren E. Bahiensis Schultes (grosses Gras) gebräuchlich, als kühlendes Mittel bei Fieber dient in den Aequatorialstaaten die Abkochung der Caryopsen des Ingwergrases, Pariana zingiberina Döll. Letztere hat einen aufrechten, meterhohen, gänsekieldicken Halm mit schwärzlichen verdickten Knoten; die Blattscheiden sind glatt und papierartig, die Blätter kurzgestielt, länglich, spitz, 13—19 cm lang und 2—4 cm breit, die Aehre aufrecht, bis 33 cm hoch, die kleinen Caryopsen elliptisch eirund, etwas abgestumpft. —

Ein weiterer Aufsatz von Th. Peckolt[1]) ist zum grössten Theil dem Mais, dem Zuckerrohr und dem Reis gewidmet, drei Gräsern, deren erstes das tropische Amerika der alten Welt als wichtige Nahrungsquelle gegeben, während es die beiden anderen von den Europäern erhalten hat. Die Portugiesen fanden bei Entdeckung Brasiliens die Maiscultur bei verschiedenen Indianerstämmen vor, die die getrockneten Kolben in dicht verschlossenen Gruben aufbewahrten. Bei diesen Stämmen war auch das sogen. Maisbier in Gebrauch. Dieses Getränk wurde aus gekochten Maiskörnern bereitet, die von den Frauen feingekaut und dann mit Wasser angerührt in einem grossen thönernen Gefässe der Gährung überlassen wurden. Jetzt wird Bier aus Mais in rationeller Weise von den deutschen Colonisten in Neu-Freiburg dargestellt. Aus schwach geröstetem Maismehl und geschabtem braunen Rohrzucker macht man in Brasilien auf dem Lande ein erfrischendes Getränk, Dacúba genannt. Als Speise beliebt ist besonders die als Pipocamais, bekannte Varietät bekannt. Die Stigmata Maydis als Medicament sind in Brasilien nicht bekannt. Die Cultur des Zuckerrohres ist noch jetzt recht bedeutend, so dass 1880 noch 217 Millionen Kilogramm von Brasilien ausgeführt wurden. Das zuerst gebaute Rohr ist

1) Pharm. Rundsch. New York 1894, 165.

das sogen. Kreolenrohr, mit Unrecht auch einheimisches Rohr genannt, später wurden verschiedene andere Varietäten aus Cayenne, Java, China und selbst von Tahiti nach Brasilien gebracht. Einheimisch in Brasilien ist eine andere Saccharumart, Saccharum holcoides Hack, die im Staate Minas wegen der starken, bis 80 cm hohen Halme Straussengras oder Straussenrohrgras genannt wird. Man benutzt Decocte des Rhizoms als Diureticum. Reis wurde zuerst 1718 im Staate Marañon cultivirt, später in Pernambuco und Bahia; in den überschwemmten Niederungen der Staaten Marañon, Para, Amazonas und Matto grosso ist der Reis massenhaft verwildert. Neben Oryza sativa wird auch seit Anfang dieses Jahrhunderts der Bergreis, Oryza mutica, vielfach cultivirt. Wilder Reis wird der Samen von Leersea hexandra Sw. von den Waldbewohnern genannt und wie Reis genossen, aber nicht cultivirt. Dagegen cultiviren die Colonisten in den südlichen Staaten, jedoch nur in kleinem Maassstabe, die Hirse Panicum miliaceum L., die in Brasilien den Namen kleiner Mais oder Hirsemais, führt. Eine andere Panicumart, P. latifolium L., die in Brasilien einheimisch ist und in Minas Vogelrohr, in den Nordstaaten kleines Rohr genannt wird, liefert ebenfalls zur Nahrung dienende Samen, die jedoch meist nur als Vogelfutter benutzt werden. — Ein von Peckolt vielfach zum Anbau empfohlenes Gras ist Andropogon arundinaceus Scop. Das Gras ist ca. 2 m hoch, der Blüthenstand eine bis $^1/_2$ m hohe zusammengesetzte Rispe. Die rundlichen, bräunlichen, etwas bitteren Fruchtkörner werden von den Indianern zwischen Steinen gemahlen, mit Wasser zu einem Teige angerührt und in kleinen Kuchen in der Asche geröstet. Im Decoct dienen sie als Tonicum und Diureticum. Die Trockensubstanz enthält 2,33 % Stickstoff. Die Wurzel wird vom Volke als Blutreinigungsthee benutzt. Der in den Samen enthaltene Bitterstoff verdient genauere Untersuchung. Zu medicinischen Zwecken dient das im 16. Jahrhundert aus Indien eingeführte Thränengras, Coix lacryma L., aus der ein bei Harnverhaltung getrunkenes Infus bereitet wird. Die halbkugeligen, elfenbeinartigen Samen benutzt man als Zierrath zu Halsschmuck und Rosenkränzen (daher die Namen Rosenkranzgras und Glasperlengras). Die Trockensubstanz enthält 0,65 % Stickstoff. Zu erwähnen ist noch Merostachys Clausseni Munro, das grosse Rohr, besonders häufig auf dem Orgelgebirge und dessen Ausläufern, wo es Riesenbüsche mit holzig festen, 12—25 cm hohen, cylindrischen Rohrstämmen, die im unteren Theile 8—14 cm Durchmesser haben, bildet. Die fast sichelförmige Blüthenähre ist 5—11 cm lang. Die Samen gleichen den Weizenkörnern, sind aber etwas länger, glänzend bräunlich, im Durchschnitte weiss. Das Gras blüht im December und reift die Samen im April, die von den Indianern zur Nahrung gesammelt, zu Mehl zerkleinert und wie das Mehl aus Andropogon arundinaceus verwendet werden. Die Pflanze bedarf länger als 4 Jahre, ehe sie Blüthen und Früchte trägt. Diese enthalten

0,820 in Alkohol unlösliche und 0,885 in Alkohol lösliche Proteïnstoffe (sog. Merostachysin), 17,62 Stärkemehl, 1,096 Zucker und 1,9 hellgrünes Fett von der Consistenz des Gänseschmalzes. Die Pflanze ist übrigens weniger als Nahrungspflanze wichtig als dadurch, dass die dicken starken Rohrstämme ganz nach Art des Bambus tropischer Länder der alten Welt benutzt werden. Aehnliche Verwendung finden verschiedene andere Arten von Merostachys, Arundinaria, Chusquea und Guadua, von denen die letzteren namentlich zu Flechtwerk verarbeitet werden.

Hydrophyllaceae.

Bei der *Prüfung auf Verwendbarkeit der Blätter von Eriodictyon glutinosum als Geschmackscorrigens* fand Suchannek[1]) im Gegensatz zu Gymnema silvestre (s. unter Asclepiadaceae), dass die Empfindung für süss erhalten bleibt und die Empfindung für gewisse, in Wasser schwer lösliche Substanzen, z. B. Chinin. sulfuric., temporär verschwindet. Die Wirkung der Blätter versagt aber bei Proben mit Lösungen von Chinin. bisulfuric. und Chinin. hydrochloric., sowie auch bei pflanzlichen Bitterstoffen wie Cascara sagrada und Aloë. Die Bitterkeit derselben wird bei Gebrauch der Blätter von Eriodictyon glutinosum so unangenehm empfunden, dass Suchannek der Wirkung derselben bis auf Weiteres skeptisch gegenüberstehen muss.

Hamamelidaceae.

Ueber die *Bildung des Styrax* hat J. Moeller[2]) genaue Nachforschungen angestellt, welche ergaben, dass Holz und Rinde von Liquidambar orientalis Styrax oder ein ähnliches Secret nicht enthalten, sie sind nicht einmal aromatisch. Demzufolge entstand die Frage, ob der genannte Baum wirklich die Stammpflanze des Styrax ist oder, wenn dies der Fall, durch was für einen pathologischen Eingriff ein Styraxsecret entsteht. Dass Ersteres zutreffend ist, ergab die mikroskopische Untersuchung der als Verunreinigung im Rohbalsam enthaltenen Holz- und Rindenstücke bezw. des aus diesen Rückständen bestehenden Cort. Thymiamatis. Bezüglich der zweiten Frage beobachtete Möller, dass an verletzten Stellen der Styraxbäume ein Styraxgeruch wahrnehmbar war. Ein styraxartiges Secret trat auf, wenn die Rinde mässig geklopft wurde. Ob die unter dem Mikroskope beobachteten gelben Tröpfchen schon thatsächlich Styrax sind oder ob vorerst ein Zwischenproduct entsteht, ist noch nicht sicher. Auf Grund dieser Beobachtung glaubt Verf., dass zur Styraxgewinnung die Rinde der Bäume auch geklopft wird. Jedenfalls bildet sich Styrax nicht, wenn die Bäume nicht ähnlich behandelt werden, wie bei der Erzeugung von Perubalsam. Uebrigens scheinen die Liquidambarbäume viel weniger Harzsaft auszugeben. Andererseits

---

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 824. 2) Vortrag auf der 66. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte 1894. (Wien.)

wird eine derartige Procedur bei der Gewinnung von Tolubalsam nicht vorgenommen, und es ist doch auffallend, dass zwei so nahe verwandte Arten sich diesbezüglich so verschieden verhalten.

Juglandaceae.

Juglans cineraria L. ist in den nordwestlichen Vereinigten Staaten und Canada einheimisch und allgemein unter dem Namen Butternussbaum bekannt. Das Holz dieses sehr nützlichen Baumes wird zu Furnituren verwendet und giebt eine dauerhafte Politur. Die Frucht ist ein beliebtes Nahrungsmittel. Die Rinde wird als wirksames Mittel bei Magen- und Darmerkrankungen geschätzt. Wurzel und Stammrinde verhalten sich ziemlich gleich. Die quantitative Analyse derselben ergab nach E. D. Truman[1]) ca. 50 % fettes Oel von brauner Farbe, welches leicht verseifbar war und dann eine rote Farbe annahm. Der Aetherauszug der Wurzelrinde wurde durch Wasserzusatz strohgelb, durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Glykose oder Glykoside waren in dieser wässerigen Lösung nicht vorhanden. Der Aether enthält ein nahezu farbloses Harz gelöst, welches mit Mineralsäuren keine charakteristischen Reactionen giebt. Der alkoholische Auszug giebt bei Wasserzusatz eine weinrothe Farbe, welche durch Schütteln mit Aether verschwindet. Nach dem Verdunsten hinterlässt derselbe orangefarbene Krystalle, welche mit Alkali tief violett gefärbt werden. Dieselben repräsentiren die sehr leicht zersetzbare Juglandinsäure. Der Gesammt-Alkohol-Auszug beträgt ca. 7 %. Der Aschengehalt wurde zu 5,82 % ermittelt.

Labiatae.

Leonurus cardiaca. Die in Deutschland als „Herzgespann" bekannte, zuerst im Botanicon von Dorstenius (Francof. 1540) genau beschriebene und abgebildete Pflanze, der von Dorsten beruhigende Wirkung bei Herzklopfen nachgerühmt wird, wird, wie E. M. Holmes[2]) mittheilt, in England gar nicht wenig gebraucht (nach Angabe von Potter und Clarke etwa 3000 Pfund jährlich) und dient auch in Amerika, hier jedoch als Emmenagogum und Nervinum (bei Neuralgien, nervöser Reizbarkeit, Hysterie, Delirium tremens) und in Australien als Arzneimittel. In England und Amerika wird es als Mutterwurz bezeichnet, vermuthlich im Zusammenhange mit der Verwendung bei hysterischen Beschwerden und Menstrualstörungen. Naylor[3]) hat darin einen Bitterstoff nachgewiesen, der sich in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Petroläther, Benzol und Wasser löste und mit mehreren Alkaloïdreagentien, aber nicht mit Kaliumquecksilberjodid Niederschläge gab und nur in amorphem Zustande erhalten werden konnte. Ausserdem fand Naylor ein in Aether unlösliches, in Chloroform lösliches Hartharz, ein in

---

1) Amer. Journ. of Ph. 1893, 426. 2) Pharm. Journ. Transact. 1894, (Sept.) 1, 180. 3) ebenda 181.

Chloroform und Aether lösliches Weichharz, das Kalksalz einer organischen Säure und zwei Wachsarten, von denen die eine in Petroläther löslich, die andere darin unlöslich war.

Pycnanthum lanceolatum. Eine von H. C. Barker[1]) angestellte Untersuchung der blühenden Pflanze gab folgendes Ergebniss: Feuchtigkeit 8,96 %, Asche 5,77 %, Benzolauszug 3,39 % (darunter 1,47 % ätherisches Oel); Aetherauszug: 0,90; Alkoholauszug 1,45; wässeriger Auszug 5,67 (darunter 0,70 % Schleim, 0,37 % Glykose); alkalischer Auszug 5,73, saurer Auszug 1,15, Inulin 0,35, Lignin etc. 23,95, Cellulose 36,09. Stärke, Alkaloïde, Tannin und Glykoside waren in der Pflanze nicht enthalten, auffällig ist das Vorhandensein von Inulin und das Fehlen von Stärkemehl. — Das ätherische Oel war von gelblicher Farbe, der Geruch erinnerte an denjenigen der Krauseminze. Das spec. Gewicht betrug 0,9361 bei 15° C., der Siedepunkt lag zwischen 212 und 216° C. Conc. Schwefelsäure färbte das Oel rothbraun. Jod fulminirte nicht.

Pycnanthum linifolium. H. C. Barker[2]) hat auch eine Analyse von Pycnanthum linifolium ausgeführt und dabei zwar kein neues Alkaloïd oder Glykosid erhalten, aber constatirt, dass die Pflanze Stärkemehl enthält, was um so auffälliger ist, als bei P. lanceolatum Inulin, aber kein Amylum chemisch nachgewiesen werden konnte.

Stachys Sieboldi Miquel. Zur Charakteristik der Japanknollen (Crosnes du Japon) lieferte T. F. Hanausek[3]) einen werthvollen Beitrag. Der botanische Name dieser neuen Gemüsepflanze hat nicht Stachys tuberifera Naudin, auch nicht Stachys affinis Fresenius oder Stachys affinis Bunge, sondern Stachys Sieboldi Miquel zu lauten. Nach A. v. Planta enthalten die Japanknollen:

	Frisch	Getrocknet
Wasser	78,83 %	— %
Proteïnsubstanzen	1,50 „	6,68 „
Amide	1,67 „	7,71 „
Fett	0,18 „	0,82 „
Stickstofffreie Extractivstoffe	16,57 „	76,71 „
Cellulose	0,73 „	3,38 „
Aschenbestandtheile	1,02 „	4,70 „

Strohmer und Stift fanden folgende, hiermit gut übereinstimmende Werthe:

	Frisch	Sandfreie Trockensubstanz
Wasser	78,05 %	— %
Eiweiss	1,17 „	5,34 „
Nichteiweissartige Stickstoffsubstanz	3,14 „	14,33 „
Rohfett	0,16 „	0,73 „
Rohfaser	0,73 „	3,33 „
Stachyose	13,92 „	63,50 „
Nicht näher bestimmte stickstofffreie Extractivstoffe	1,60 „	7,29 „
Reinasche	1,20 „	5,48 „
Sand	0,03 „	— „

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 65. 2) ebenda 169.
3) Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bezieh. z. Hyg. u. s. w. 1894, 72.

Von 100 Stickstoff sind nach Strohmer und Stift vorhanden:

19,01 %	in Form von Eiweiss
8,13 „	„ „ „ Nuklein
7,84 „	„ „ „ Ammoniak
42,96 „	„ „ „ Amido-Säureamiden
16,26 „	„ „ „ Amidosäuren
5,80 „	„ nicht näher bestimmter Form.

Darnach enthalten die Japanknollen eine grössere Menge von Stickstoffsubstanzen als beispielsweise die Kartoffeln und die Kohlenhydrate sind nicht in der Form der Stärke, welche den Knollen nahezu gänzlich fehlt, sondern in einer eigenthümlichen Zuckerart, Stachyose, vertreten. Da es Verfasser gelungen ist, Spuren Stärke nachzuweisen, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Stachyose durch einen invertirenden Process aus der Stärke hervorgegangen ist, wobei selbstverständlich vorausgesetzt wird, dass die Stärke das primäre Product des Assimilations- bezw. Speicherungsprocesses ist; eine Aufklärung hierüber könnte aber nur das Studium der Entwickelungsgeschichte geben. — Die knollenartigen Rhizome der Stachys Sieboldi Miquel sind im frischen Zustande 5—8 cm, im getrockneten 3—4 cm lang und messen im Durchmesser 1—2,5 cm. Frisch sind sie saftig, eingetrocknet fast hornig, plattgedrückt und lassen sich dann leicht, wie ein stark zuckerhaltiges Gewebe schneiden. Ein ausgewachsenes, frisches Stachys-Rhizom stellt einen spindelartigen Körper dar, der in Abständen von etwa 1 cm durch kreisförmige Furchen in rundliche Glieder abgetheilt ist; der Vergleich mit einem korkzieherartig gewundenen Körper trifft demnach nicht zu. Das ganze Organ stellt einen gestauchten Stamm dar, jedes Glied desselben bildet ein Internodium, und die kreisförmige Einschnürung (Knoten) begreift jene Stellen, an welchen die Blattspurgänge in die Blätter ziehen. Daselbst entspringen, dem Labiatentypus entsprechend, zwei gegenständige, schuppige Niederblätter; die Paare zeigen decussirte Anordnung. Das Scheitelglied verläuft zugespitzt; das ganze knollenähnliche Gebilde hängt an einem subterranen Ausläufer. Die Rhizome entstehen unter normalen Bedingungen stets an den basalen Theilen der Sprosse. Es ist Vöchting auch gelungen, oberirdische Rhizome aus Stecklingen zu erzielen, welche keine Knospen an ihrem basalen Theile besassen. Die Oberfläche der Glieder ist glatt, weiss oder gelblichweiss und bräunt sich beim Eintrocknen. Die anatomischen Verhältnisse können hier nur kurz besprochen werden. Das Lupenbild des Querschnittes zeigt eine Rindenzone. welche durch einen deutlich abgehobenen Kreisring abgeschlossen ist; letzterer schliesst das weisse, saftige Mark ein. Die Breite der Rindenzone, auf einen Querschnitt mitten durch ein Internodium bezogen, verhält sich zum Durchmesser des Marks wie etwa 1 : 5. Der Kreisring enthält zwei diametral entgegengesetzt liegende stärkere und im übrigen in grösserer Anzahl schwächere Gefässbündel. Schnitte von eingetrockneten Knollen quellen in Wasser um das Vielfache ihrer Breite (ähnlich wie Laminaria) auf. Zu äusserst besitzen

die Knollen eine einschichtige Epidermis. Die Zellwände der Zellen derselben reagiren nicht auf Cellulose und erweisen sich als stark verkorkt. Das Rindenparenchym, das ausserhalb des früher erwähnten Kreisringes liegende Gewebe, besteht aus zahlreichen, nicht sonderlich regelmässig angeordneten Parenchymzellen und geht ziemlich allmählich in eine mehrreihige Schicht zartwandiger, etwas tangential gestreckter Zellen über, die in den Siebtheil der Gefässbündel hinüberleiten. Der erwähnte Kreisring, also der Verdickungsring, besteht aus einem cambialen Gewebe. Der Siebtheil enthält kollenchymatisch verdickte langgestreckte Zellen, teils von prosenchymatischer Form mit spitzen Enden, theils parenchymatisch entwickelt; in letzteren ist molekulare Stärke enthalten. Bastfasern fehlen durchweg, überhaupt alle sklerotischen Elemente. Der Xylemtheil enthält die einzigen verholzten Gewebebestandtheile. Spiroiden hat Verf. nicht auffinden können. An die Xylemtheile schliesst sich das Mark an, welches den weitaus grössten Raum des Rhizoms einnimmt und aus sehr dünnwandigen, unregelmässig polyedrischen Zellen zusammengesetzt ist. In der Flächenansicht zeigt sich die Wand der Markzelle — bei sehr aufmerksamer Beobachtung und Einstellung schon direct, viel besser noch nach Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure (oder nach Behandlung mit Chlorzinkjod) — mit überaus zahlreichen höchst feinen Poren versehen, welche den Eindruck machen, als ob die Wand mit Nadelstichen durchbohrt wäre und die Lamelle ein feines Sieb vorstellte. Diese Structureigenthümlichkeit ist ein höchst charakteristisches Merkmal, welches die Stachysrhizome von anderen knollenartigen Pflanzenkörpern aufs schärfste unterscheidet. Ein weiteres Unterscheidungsmittel — ein negatives — ist das Fehlen der Reservestärke. Nur in vereinzelten Zellen des Siebtheiles findet sich feinkörnige Stärke vor, deren Charakter nichts weniger als klar ist. — Eine specifische Reaction zum mikrochemischen Nachweis der Stachyose hat Verf. nicht auffinden können. In fettes Oel oder in Alkohol eingelegte Schnitte zeigen einen farblosen, ziemlich homogenen Zellinhalt, der in dem eingetrockneten Rhizom als ein fester, scholliger, von Sprüngen durchsetzter Körper sich präsentirt. Setzt man dem Alkoholpräparat Wasser hinzu, so beginnt der Schnitt zu quellen, der farblose Inhalt zerfliesst, es treten zahlreiche winzige Tröpfchen auf und hier und da Krystalle und Krystallbündel in Garben- oder Büschelform; die Einzelkrystalle haben die Gestalt von rechteckigen Plättchen oder Keilen; ist der Wasserzusatz endlich ein bedeutender geworden, so verschwinden auch die Krystalle; diese stellen wahrscheinlich krystallisirte Stachyose vor. Auch nach Behandlung des Schnittes mit Phloroglucin und Salzsäure lässt sich ein eigenthümliches Verhalten des Zellinhaltes (vorzugsweise des Markes) feststellen. In den Markzellen treten so zahlreiche, aus feinen Körnchen und bacillenähnlichen Formen bestehende Häufchen auf, dass der ganze Schnitt damit überdeckt zu sein scheint. Die

krystallinische Structur dieser Häufchen lässt sich nicht verkennen. Die Rindenzone ist dagegen blassröthlich gefärbt, ohne dass sich eine bestimmte Localisirung der Farbe angeben lässt; die Gefässe sind als die einzigen verholzten Gewebeelemente schön violettroth. Salzsäure allein angewendet, bringt keine Krystallhäufchen und keine Rothfärbung der Rindenzone hervor; durch Kochen des Schnittes in Salzsäure werden die Zellwände schwach gebräunt. Versuche mit verschiedenen Alkalien, mit der Trommer'schen Zuckerprobe verliefen negativ. Aus den anatomischen Verhältnissen schliesst Verf., dass die Japanknollen recht gut den feinen, bezw. mittelfeinen Gemüsen zugerechnet werden können und ein leicht verdauliches Nahrungsmittel darstellen.

Lauraceae.

Cinnamomum. Rudolf Pfister [1]) hat sich die Aufgabe gestellt, die *Handelssorten der Zimtrinden* auf bestimmte Arten der Gattung Cinnamomum zurückzuführen. Hierzu war es nöthig, eine möglichst grosse Zahl von Proben verschiedenen Alters und verschiedener Provenienz zu untersuchen, um die Unterscheidung der überhaupt verwendbaren Merkmale festzustellen. In dem ersten Theil der Arbeit ist dann die Anatomie der Zimtrinden geschildert, während der zweite die botanische Abstammung der Handelssorten, sowie die relative Bedeutung der verschiedenen Arten für die Zimtproduction behandelt. Die Resultate der Untersuchungen sind folgende: Die Rinden der als Zimt verwendeten Cinnamomum-Arten enthalten zwei Arten von Secretzellen, Oelzellen und Schleimzellen; die ersteren sind in der lebenden Rinde der Sitz des Zimtaldehyds, in der getrockneten Rinde des Handels dagegen vertheilt sich der Zimtaldehyd im ganzen Gewebe. Auch bei den Rinden der Gattung Cinnamomum können innere Periderme auftreten und zwar sowohl in der Aussen-, als in der Innenrinde. Für die Rinde der als Zimt in Betracht fallenden Cinnamomumarten sind folgende Puncte charakteristisch: Dickwandige, kleinzellige Epidermis mit sehr spärlichen Spaltöffnungen. Im Pericykel Bündel aus stark verdickten Fasern, verbunden durch einen mehr oder weniger continuirlichen Ring von Steinzellen; bei den letzteren ist es immer die Innenseite, die sich zuerst verdickt. Bastfasern spindelförmig, mit spärlichen Poren, von abgerundet viereckigem Querschnitt, stark verdickt. Markstrahlen meist zartwandig, 1—3reihig, Parenchym der ganzen Rinde mit Tendenz zur Bildung von Steinzellen, Oelzellen, Schleimzellen, Kalkoxalat immer vorhanden, nie in Drusen. Zur Unterscheidung der Zimtrinden können folgende Merkmale dienen:

I. Nadelförmige Oxalatkrystalle, hauptsächlich in den Markstrahlen.
  a) Zahlreiche Bastfasern.
    α) Elemente des Sclerenchymrings stark tangential gestreckt.
      1. Zellen des sek. Parenchyms isodiametrisch, nicht tangential gestreckt.

1) Forsch. Ber. über Lebensm. u. ihre Bezieh. z Hyg. etc. 1893, 1.

C. Zeylanicum Nees.

2. Zellen des sek. Parenchyms tangential gestreckt, daher Innenrinde abblätternd.

C. obtusifolium Nees.

β) Elemente des Sclerenchymringes nicht tangential, sondern gewöhnlich radial gestreckt.

C. iners Reinw.

b) Bastfasern spärlich, Excretzellen 60—100 μ im Durchmesser. Sek. Parenchym zartwandig, keine Porenzellen.

C. Cassia Bl.

II. Tafelförmige Oxalatkrystalle.

a) Markstrahlen porös verdickt, Japan. Zimt (Wurzelrinde).

b) Markstrahlen im allg. zartwandig.

α) Sek. Parenchym zartwandig, keine Porenzellen, isolirte Nester von Steinzellen.

C. Burmanni Bl.

β) Porenzellen schon in jungen Rinden, das gesammte sek. Parenchym mit Tendenz zur Sclerose.

C. Tamala Nees et Eberm.

C. pauciflorum Nees.

Der chinesische Zimt wird von drei verschiedenen Arten geliefert. Die gelben oder gelbbraunen geschabten Sorten, sowie der „bedeckte" Zimt stammen von C. Cassia Bl. Es ist dies die Hauptmenge. Daneben kommen rothbraune, harte geschabte Röhren von horniger Consistenz vor, die von C. Burmanni Bl. stammen. Eine dritte Sorte, bestehend aus dicken, geschälten Röhren von gelbrother Farbe, leitet sich von C. Tamala Nees et Eberm. oder einer nahe verwandten Art ab. Ausser dem chinesischen und dem Ceylonzimt kommen gegenwärtig fast nur die billigen Cassien aus Niederländisch-Indien in Betracht; dieselben werden ausschliesslich von C. Burmanni geliefert. Im Pulver können die vier wichtigsten Arten, wie folgt, unterschieden werden:

a) Oxalat in Nadeln, sehr selten Tafeln.

1. Bastfasern und Steinzellen herrschen vor, wenig Stärke, Excretzellen 50—60 μ Durchmesser, Holzbestandtheile Kork.

Chips von C. zeylanicum.

2. Bastfasern und Steinzellen treten gegen stärkereiches Parenchym zurück, Excretzellen 60—100 μ Durchmesser.

C. Cassia.

b) Oxalat in Tafeln, spärliche Nadeln.

1. Keine Porenzellen. C. Burmanni.

2. Porenzellen. C Tamala.

Sassafras officinale. Im Allgemeinen erreicht der *Sassafras-Baum* in Nordamerika nur eine geringe Höhe, da er gewöhnlich auf schlechtem Boden angetroffen wird. Dass er aber auch aussergewöhnliches Wachsthum erreichen kann, beweist das Vorkommen desselben in Missouri. Hier wird von Bäumen berichtet, welche 80—82 Zoll Umfang und 26 Zoll Durchmesser bei einer Höhe von 55 Fuss besitzen. Allerdings sind im Kew-Garden und auf Neuseeland noch viel höhere und stärkere Bäume vorhanden. In den Südstaaten ist der Baum sehr häufig und erfüllt die Luft mit seinem würzigen Geruche. Die medicinische Anwendung der Rinde, des Holzes etc. ist sehr vielseitig. Aus dem Frühjahrs-

safte wird ein beliebtes, sehr wohlschmeckendes Getränk bereitet, welches die Verdauung anregen soll. — Aus den Schösslingen wird ein Schleim gewonnen, welcher bei Augenkrankheiten Verwendung findet [1]).

Leitneriaceae.

Eine *Monographie von Leitneria Floridana* hat William Trelease in dem 6. Jahresberichte des Missouri Botanical Garden [2]) gegeben. Die Pflanze, welche von Engler und Prantl zu einer zwischen den Myricaceen und Salicineen stehenden besonderen Familie gerechnet wird, scheint nach Maassgabe histologischer Studien den polypetalen Ordnungen der Hamamelideen und Dipterocarpeen nahe zu stehen. Sie findet sich in Morästen von Missouri und Florida, wo die Blüthen des diöcischen baumartigen Gewächses im Frühling vor den Blättern erscheinen. Medicinische Bedeutung hat Leitneria Floridana nicht, doch ist es nicht unmöglich, dass die enorme Leichtigkeit des lockeren und weichen Holzes ihr pharmaceutische Bedeutung, z. B. zum Ersatze von Korkstopfen für Chloroform und gummöse Substanzen, verschaffen werden. Das specifische Gewicht des Stammholzes beträgt nämlich nur 0,207, das der Wurzel sogar nur 0,151, während das specifische Gewicht der Rinde von Quercus Suber 0,240 ist. Am nächsten steht ihm das Holz von Ochroma lagopus (0,240 spec. Gew.), von amerikanischen Holzarten das von Ficus aurea von Florida (0,261), Nyssa aquatica oder Tupelo (0,319) und White cedar (0,332), woran sich Weiden- und Pappelholz (0,363—0,607) schliessen. Im Holze finden sich sekretorische Räume, welche die Markscheide begleiten; in der Rinde fehlen sie, ebenso Siebröhren ganz. Die Rinde enthält Tannin in Menge.

Lichenes.

Ueber den *Geruch mancher Flechten,* der nach dem Befeuchten derselben mit Wasser auftritt, theilt Em. Senft [3]) Folgendes mit: Ebenso wie beim Befeuchten mancher Krustenflechten aus der Reihe der Graphideen sich ein angenehmes Veilchenaroma (von enthaltenen Chroolepusfäden) entwickelt, so entsteht bei anderen ein widerlicher, dem Secale cornutum eigenthümlicher Geruch nach Mäuseharn, von Trimethylamin herrührend. Verf. hat die Beobachtung gemacht, dass besonders manche Flechten der Gattung Sticta Ach., Stictis, desgl. seltener Peltigera Hoffm. diesen Geruch besitzen, der nach dem Standorte wechselt. Peltigera apothosa L., die Senft in Siebenbürgen sammelte, und Stictina argyracea aus Madagaskar riechen nach dem Befeuchten so penetrant, dass sie ein Verbleiben im Zimmer unmöglich machen.

Nach Mittheilungen von Th. Wiegand [4]) über *Irländisches*

---

1) durch Apoth. Ztg. 1894, No. 80. 2) durch Pharm. Ztg. 1894, 618. 3) Pharm. Post durch Pharm. Centralh. 1894, 695.
4) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 596.

Moos scheint an der Ostküste Nordamerikas die Stadt Jerichow im Staate Massachusetts das Centrum für den Handel mit dieser Droge zu bilden. In weitem Umkreise beschäftigen sich Männer, Frauen und Kinder mit dem Einsammeln. Mit Hülfe von Booten werden grosse Mengen an der felsigen Küste aufgefischt und dann am Strande ausgebreitet. Zwei Wochen hindurch wird es täglich mit Seewasser übergossen und so der Sonne ausgesetzt, wodurch die anfangs hellgrüne Droge roth und schliesslich weiss wird. Durch öfteres Umlegen sucht man diesen Process zu unterstützen. Zweimal im Jahre findet das Einsammeln statt. Die zweite Ernte, Ende August, wird weniger geschätzt.

Ueber die *Giftstoffe der Flechten* macht R. Kobert[1]) die folgenden Mittheilungen: In der Wandflechte Parmelia parietina, soll nach den seitherigen Angaben Chrysophansäure enthalten sein. Kobert konnte diese aber nicht auffinden; es handelt sich vielmehr um eine der Chrysophansäure nur ähnliche Säure. Von anderer Seite wird demnächst eingehender darüber berichtet werden. In Parmelia vulpina ist eine eigene Säure, die Vulpinsäure, aufgefunden, welche K. auf ihre Giftigkeit untersuchte. Dieselbe erwies sich als ein Protoplasmagift, die Salze derselben zeigen in ihrer Wirkung grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der Oxalsäure. Das Wolfsmoos wird in Südtirol zum Färben benutzt, da die Vulpinsäure intensiv gelb gefärbt ist und gelbe Salze bildet. Zur Darstellung der Vulpinsäure $C_{19}H_{14}O_5$ extrahirt man das Wolfsmoos mit lauwarmem Wasser und etwas Kalkmilch, fällt das Filtrat mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um. Man erhält gelbe Nadeln oder monokline Krystalle, welche in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol schwieriger löslich sind. — Aus Cetraria pinastri wurde vor kurzem von Zopf eine gelbe Farbstoffsäure dargestellt, welche auf den ersten Blick vermuthen lässt, es sei Vulpinsäure. Von dieser unterscheidet sich jedoch diese neue Pinastrinsäure in der Krystallform und durch den Schmelzpunct. Sie findet sich im Mark der Flechte, jene in der Rinde. Sie erwies sich ebenfalls als giftig.

Ist die Wandflechte giftig und was enthält sie? von R. Kobert[2]). Die Wandflechte (s. vorstehende Mittheilung) erwies sich als wirkungslos.

Miyoshi[3]) berichtet über die *essbare Flechte Japans, Gyrophora esculenta sp. nov.* Diese in der Ueberschrift genannte Flechte findet sich namentlich im Gebirge, wo sie häufig ausgedehnte Felswände vollständig überzieht. Sie wird in Japan von den Bergbewohnern massenhaft gesammelt, getrocknet nach den Städten gebracht oder sogar nach dem Auslande exportirt. Sie verdankt ihren Nährwerth dem grossen Gehalte an Stärke und

1) Sitzungsber. d. Dorpater Naturforscher-Versammlung.
2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Vereins 1894, No. 2.
3) Bot. Centralbl. 1893, 161; durch Chem. Ztg. Repert. 1893, 284.

einem gallertartigen Stoffe. Sie schmeckt nicht bitter und wirkt auch nicht purgirend wie die unter der Bezeichnung „Tripe de Roche" bekannten Umbilicarien; sie ist im Gegentheil ganz unschädlich und wird, obschon etwas schwer verdaulich, wegen ihrer Schmackhaftigkeit als ein Leckerbissen der japanischen Küche betrachtet.

Liliaceae.

Asphodelus albus. Ueber eine *Verfälschung von Veratrum album durch die Asphodillwurzel* berichtet Greenish [1]). Das beigemischte Rhizom variirte beträchtlich in der Grösse, meistens maass dasselbe in der Länge 1,5, in der Dicke 0,5 Zoll. Es war nahezu aufrecht und noch mit den braunen, stengelumfassenden Blattbasen gekrönt. Aussen dunkelbraun gefärbt, innen gelblich, mit zahlreichen glänzenden Gruppen von Raphiden und unregelmässig angeordneten Gefässbündeln. Die zahlreichen Nebenwurzeln waren 3 bis 6 Zoll lang, hatten an der Ansatzstelle eine knollige Erweiterung, waren ebenfalls dunkelbraun, mehr oder weniger schwammig und der Rindentheil nur locker mit dem centralen Theil verbunden. Der Querschnitt dieser Wurzeln zeigt ein dünnwandiges Epiderm, welches zuweilen in Wurzelhaare übergeht. Das darauf folgende Parenchym enthält zahlreiche Raphiden. Die Endodermis ist scharf markirt, Phloëm- und Xylemgruppen bilden einen zusammenhängenden Ring, welchem ein Wall von Sklerenchymzellen vorgelagert ist. In dem knolligen Theil sind die Elemente viel lockerer angeordnet. Phloëm- und Xylemgruppen sind nicht zusammenhängend, sondern durch Sklerenchymzellen geschieden. Die Parenchymzellen enthalten eine gelbe amorphe Substanz, welche in Alkohol löslich ist. Kalilauge löst dieselbe mit blutrother Farbe. Stärkemehl war nicht vorhanden, dagegen viel Glykose. Das Rhizom besitzt eine stärkere Korkschicht. Die Endodermis ist nicht mehr zusammenhängend. Zahlreiche geschlossene concentrische Gefässbündel durchsetzen in allen Richtungen das Grundgewebe, welches ausserdem unzählige Bündel von Raphiden und kleinen Stärkekörnchen enthält. Durch Vergleich eines in Kew cultivirten Asphodelus albus wurde die Richtigkeit der Bestimmung mit Sicherheit festgestellt. Bei den Griechen und Römern besass der Asphodill einen grossen Ruf als Arzneimittel. Er wird von Hippocrates, Theophrastes, Dioscorides und Plinius erwähnt. Galen berichtet, dass die Wurzel nicht nur ein Arzneimittel, sondern in Theuerungzeiten als Nahrungsmittel Verwendung finde. Die Wurzel soll eine flüchtige Substanz, Bassorin, Stärke und Zucker enthalten. Sie soll harntreibend und abführend wirken.

Sabadilla. Ueber die *Werthbestimmung der Sabadillsamen* s. S. 14.

Ueber eine in neuerer Zeit gewiss seltene und interessante

---

1) Pharm. Journ. and Transact. 1894, No. 1243, 873.

Verfälschung von Sarsaparille berichtet C. Hartwich[1]) in seinen „Mittheilungen aus der pharmaceutischen Abtheilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich". Diese falsche Sarsaparille stammt aus Jamaica und ist dem Verf. von dem Hamburger Waarenhaus Worlée & Cie. zugegangen. Sie besteht aus ca. 50 cm langen, cylindrischen oder fast cylindrischen Stücken, die 4 mm bis 2 cm dick sind. Die Farbe ist bei den dünnen Stücken ein mehr oder weniger lebhaftes Braun, bei dem dickeren mehr grau. Die letzteren sind ziemlich reichlich mit spitzigen Höckerchen besetzt. Die Rinde springt bei allen Stücken leicht ab. Der Geschmack ist bitterlich herbe. Man muss zugeben, dass die dünneren Stücke manchen Sarsaparillesorten ziemlich ähnlich sehen und sehr wohl in den Bündeln der Aufmerksamkeit entgehen können. Aber schon durch die Lupe lassen sich wesentliche Unterschiede erkennen. Der Querschnitt ist nicht ganz rund sondern gewöhnlich etwas oval, die Rinde dünner wie bei der Sarsaparille. Der runde Holzkörper ist bis auf ein sehr kleines Centrum ziemlich gleichmässig von Gefässporen durchsetzt, wogegen die Sarsaparille immer ein sog. „Mark" erkennen lässt. In der Rinde fallen reichlich undurchsichtige weisse Puncte auf. Die Rinde der dünneren Stücke besteht innerhalb der Epidermis aus tangential gestreckten Parenchymzellen, welche mit Gerbstoff angefüllt sind. Ausserdem führen viele Zellen Bündel von Oxalatraphiden. Die erwähnten weissen Puncte sind rundliche Complexe stark verdickter Fasern, die eine ziemlich ansehnliche Höhlung umschliessen und Sekretbehälter darstellen, welche mit einem bräunlichen Harz erfüllt sind. Verf. hält diese Gebilde für schizolysigene Gänge, die auf einem verhältnissmässig niedrigen Puncte der Entwickelung verharren, da ihrer weiteren Ausdehnung durch den Mantel von Fasern ein Ziel gesteckt ist. Die Fasern sind ziemlich mässig verdickt und verholzt. — Das Centrum der Wurzel bildet ein Holzkörper, dessen Xylem- und Phloëmtheile nur nahe der Peripherie eine deutliche Abwechselung zeigen und welcher reichlich mit braunen Sekretschläuchen durchsetzt ist. In der Endodermis sind verhältnissmässig mehr unverdickte Zellen als verdickte enthalten, so dass sie leicht übersehen werden kann.

Die dickeren Stücke der Droge zeichnen sich durch einen scharf geschichteten Kork aus. Die dünnwandigen Elemente zwischen Kork und Holzkörper sind sehr stark verwittert, so dass der Holzkörper sich in dem Korkcylinder hin- und herschieben lässt. Alle dickeren Stücke zeigen reichlich Gallenbildung und zwar erinnert die äussere Erscheinung solcher Stücke an die von Cecidomyia saliciperda Duf. befallenen Weidenzweige.

Bezüglich der Abstammung neigt der Verf. zu der Ansicht, dass von den Monokotyledonen, zu welchen die Stammpflanze der Droge unzweifelhaft gehört, wegen der im Holz auftretenden

---

1) Archiv der Pharm. 1894, 37 mit zahlreichen Abbildungen.

Sekretbehälter hauptsächlich die Gattung Philodendron der Familie der Araceen in Betracht kommt. Von Philodendron-Arten sind folgende auf Jamaica nur im tropischen Amerika einheimisch: Ph. lingulatum Schott, lacerum Schott, giganteum Schott, augustinum C. Koch, robustum Schott, Schottianum Wendl., gracile Schott, Hoffmanni Schott und tripartitum Schott.

Von Bestandtheilen der Droge ist nichts bekannt, jedenfalls scheint sie einen scharfen Stoff nicht zu enthalten.

Ueber eine zweite Verfälschung der Sarsaparille, welche in New-York aufgetaucht ist, berichtet Greenish [1]). Dieselbe soll von einem Farn: Pteris vielleicht auch von Acrostichum abstammen.

Limnanthaceae.

Ueben den *Sitz der activen Principien in* der den Tropäoleen naheverwandten, durch die Production schwefelhaltiger Oele sich diesen und den Cruciferen anschliessenden kleinen Familie der *Limnantheen* hat L. Guignard [2]) Untersuchungen angestellt. In den Limnantheen bezw. Limnanthus Douglasii rührt die Bildung des schwefelhaltigen Oeles von der Wirkung eines Fermentes auf ein Glykosid her, welche beide in besonderen, in allen Organen vorhandenen Zellen sich finden. In den fadenförmigen Adventivwurzeln sind die Fermentzellen in dem Rindenparenchym in grosser Zahl vorhanden, haben dieselbe Form wie die anderen Zellen, geben aber die Myrosinreactionen. Im Stamm schliesst die lakunöse Rinde viele Myrosinzellen, die theilweise grösser als die übrigen Parenchymzellen sind, ein, im Centralcylinder sind sie in geringer Zahl vorhanden, sehr klein und wenig zahlreich in der Bastzone. In den Blättern lässt sich Myrosin mikrochemisch nur in einzelnen Zellen constatiren, die meisten enthalten es in so geringer Menge, dass es mikrochemisch nicht nachweisbar ist. Ferner ist Myrosin vor und selbst nach der Reife der Samen in einer geringen Anzahl isolirter oder gruppenweise stehender Zellen im Parenchym der Kotyledonen nachzuweisen, beim Keimen kann man Myrosin in der Oberhaut der Unterfläche constatiren.

Loganiaceae.

Strychnos Ignatia. Der *Alkaloïdgehalt der Samen* ist nach Untersuchungen von Ransom [3]) ein sehr wechselnder. Von drei untersuchten Proben enthielt die eine 1,72 % Strychnin und Brucin, die zweite 2,22 und die dritte 3,01 %. Der sich hieraus berechnende Durchschnittsgehalt von 2,32 stellt sich bedeutend niedriger als der von Dunstan und Short in den Brechnüssen nachgewiesene Mittelbetrag von 3,29 (mit Schwankungen von 2,72—3,9) %. Allerdings ist der Strychningehalt der Ignazbohnen

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1220, 383.
2) Comp. rend. T. 117, 751.
1) Pharm. Journ. Transact. 1894, 139.

im Verhältnis zum Brucin höher, indem sich bei zwei Untersuchungen das Verhältniss des Strychnins zum Brucin einmal wie 49 : 51, das zweite Mal wie 54,3 : 45,1 stellte. Der Strychningehalt schwankte zwischen 0,84 und 1,65, der Brucingehalt zwischen 0,88 und 1,35. In Nux vomica ist das Verhältniss des Strychnins zum Brucin nach Dunstan und Short durchschnittlich 43 : 57, mit Schwankungen von 50,1 : 49,9 und 35,8 : 64,2. Das in der Brechnuss gefundene Glykosid Loganin scheint auch in den Fabae St. Ignatii vorhanden zu sein.

Ueber die *Werthbestimmung der Brechnuss* s. auch S. 26.

Ralph. Stockman [1]) berichtet über *Malaiische Pfeilgifte.* Den früheren Mittheilungen (s. Jahresber. 1893, 125) lässt der Verfasser nunmehr die Ergebnisse der physiologischen Versuche folgen. Ipoh-aker wird aus der Rinde einer unbestimmten Strychnos-Art gewonnen. Das aus derselben dargestellte Extract ist ähnlich wie Digitalis und Curare ein starkes Herzgift, verbunden mit einer paralysirenden Wirkung auf das Nervensystem. Diese Erscheinungen treten bei dem aus dem Holze dargestellten Extracte weniger stark auf. Sie bestätigen im Allgemeinen die Annahme, dass Ipoh-aker von einer Strychnos-Art abstammt, da nur diese in der erwähnten Weise wirken. Aker-lampong zeigte ebenfalls die beiden Wirkungen auf den Organismus, wenn auch in viel schwächerem Maasse, so dass dasselbe wahrscheinlich auch zwei Alkaloïde enthält und von einer Strychnos-Art abstammt. Die Abstammung des unter dem Namen Prual bekannten Präparates ist durchaus zweifelhaft. Subcutan bewirkte dasselbe Stillstand der Muskeln und an der Injectionsstelle einen Austritt von Blut. Hiernach leuchtet es ein, dass eine Mischung dieser drei Substanzen ein äusserst gefährliches Pfeilgift liefern muss.

Ueber das *Pfeilgift der wilden Stämme von Malaka, Blay-Hitam,* berichtete H. und C. G. Santesson [2]). Blay-Hitam ist die malaiische Bezeichnung für eine Schlingpflanze, welche nach einer Mittheilung des Directors des botanischen Gartens in Singapur aller Wahrscheinlichkeit nach Strychnos Tienté entspricht. Zur Herstellung des Ipoo-Pfeilgiftes wird sowohl der in reichlicher Menge aus den Ranken ausfliessende Saft, als auch die Rinde benutzt. Man bringt sie zerkleinert, mit mehreren anderen Rinden zusammen in ein Bambusglied, übergiesst sie mit dem Blay-Hitamsaft und anderen Säften und kocht sie schliesslich in dem Bambus 10 Minuten lang. Das eingedickte Decoct bildet einen Bestandtheil des Ipoo. Die Blay-Hitam-Droge, welche dem Verf. zur Verfügung stand, war ein Holzstück von ca. 9,5—10 cm Durchmesser. Die 0,6—0,9 mm dicke Rinde zeigt an der Aussenfläche in regelmässigen Abständen von 6,5—8 cm horizontale, rund um den Stamm und Zweig verlaufende, 0,5—2 mm hohe und 2 mm breite Querwülste (Internodien). Die Rindenoberfläche stellenweise mit

1) The Pharm. Journ. and Transact., 1894, No. 1229, 561.
2) Archiv der Pharm. 1893, 593.

dichtstehenden Querrunzeln versehen, ist im Uebrigen an ihrer ganzen Oberfläche dicht mit kleinen, in der Achsenrichtung vielfach zu Reihen zusammenfliessenden Korkwarzen bedeckt, an deren Spitze die Korkschichte gewöhnlich zersprungen erscheint. Die Farbe der Rinde ist ziemlich gleichmässig dunkel braungrau mit stellenweise zahlreichen schwarzen Puncten. Nur vereinzelt sind rundliche, markstück- bis handtellergrosse Flecken vorhanden. Kratzt man die oberflächlichste Rindenschicht mit dem Messer ab, so kommt rothbraunes (nicht ockergelbes), noch etwas tiefer blassgraugelbes Gewebe zum Vorschein. Die Rinde, verhältnissmässig leicht vom Holze ablösbar, ist ziemlich spröde, von glattem, nicht splittrigem Bruch, an der Innenfläche fein längsstreifig und von graurother Farbe. Auf dem Querschnitt erkennt man mit blossem Auge unter der dunkelbraunen Korkschicht ein hellbraunes, ziemlich mächtiges primäres Rindengewebe, das an seiner inneren Grenze von einem scharf markirten, blassgelben continuirlichen Streifen (Steinzellenring) durchzogen ist. Das schmälere, braunschwarze Gewebe erscheint homogen. Das Holz ist grauweiss, zeigt feine Radiärstreifen und Jahresringe. Die äusseren zwei Drittel sind durch zahlreiche, feine Löcher porös; das innere Drittel ist fester und umschliesst im Centrum einen graubraunen, nicht scharf abgegrenzten Kern. Der Geruch ist aromatisch, der Geschmack anhaltend bitter. Salpetersäure färbt die Innenfläche der Rinde nur allmählich und streifenweise braunroth, nicht, wie es für andere Strychnosrinden angegeben wird, rasch blutroth. Der Kork besteht aus 10—15 Reihen mit dunkelbraunem Inhalt erfüllter Tafelzellen. Die primäre Rinde wird von reinem lückenlosen Parenchym tangential gestreckter, ziemlich dünnwandiger Zellen gebildet, in welches zahlreiche Steinzellen, einzeln oder zu Nestern vereinigt, eingebettet sind. Die Rinde ist bis an das Holz hin von violettschwarzen Zellfäden eines Schimmelpilzes durchzogen. Der scharf abgegrenzte Sklerenchymring umfasst 8—10 tangentiale Reihen grosser blassgelber Steinzellen. Innerhalb dieses Ringes erscheinen die Parenchymzellen grösser, Steinzellen treten nur vereinzelt auf. Das Gewebe der keilförmigen Baststrahlen macht den Eindruck collabirter Siebstränge. Das zwischen den Baststrahlen liegende Markstrahlengewebe besteht aus isodiametrischen Zellen und geht nach aussen ohne sichtbare Grenze in das Parenchym über. Eine Cambiumzone ist nicht mehr nachweisbar. Das Holz ist durch die Markstrahlen in Holzstrahlen von verschiedener Breite zerlegt. Die Markstrahlenzellen enthalten Oxalatkrystalle oder kl. Stärkekörner. Die Gefässe liegen zu 2—4 in Gruppen vereinigt und sind von Holzparenchymzellen umgeben. Ausserdem sind mächtige Lager von Holzfasern enthalten. Eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit bilden, namentlich an der Peripherie des Holzes, zahlreiche weite Lücken, welche den Zusammenhang des Gewebes der Holz- und Markstrahlen unterbrechen; ihre Ränder haben ein etwas zerfressenes Aussehen, die Lumina sind theilweise oder vollständig von unregel-

mässig-netzförmigen Massen angefüllt, am inneren Rande erscheinen sie häufig von dunkelbraunen körnigen Massen begrenzt. An Längsschnitten erkennt man, dass diese Lücken, deren Entstehungsursache nicht aufgeklärt ist, in genau axialer Richtung und in ziemlich gleichbleibender Weite die Länge von Millimetern erreichen. Ganz übereinstimmende Abnormitäten sind am Holze verschiedener Stychnosarten beobachtet worden. Es darf hiernach mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass die Blay-Hitam-Droge von einer Strychnosart abstammt. Von diesen dürfte aber Strychnos Tienté nicht in Frage kommen. Der aus dem Holz dieser Strychnosart ausfliessende Saft wird als geschmacklos und unschuldig bezeichnet, während der Blay-Hitam-Saft ebenso wie das Holz Brucin enthält und daher zur Bereitung des Ipoo-Giftes Verwendung findet. Upas Tienté enthält nur Strychnin. Von anderen ostindischen Strychnosarten, welche allenfalls mit Blay-Hitam übereinstimmen könnten, kommen, soweit unsere Kenntnisse reichen, nur Strychnos nux vomica L. und Str. Gauthierana Pierre in Betracht. Während nun Blay-Hitam als Liane bezeichnet wird, sind diese beiden Strychnosarten Bäume. Die Rinde von Str. nux vomica ist ockergelb, mit rostbraunen Flecken besetzt. Die primäre Rinde ist frei von Steinzellen, der Sklerenchymring schmäler. Die Pulpa der Früchte schmeckt bitter und zugleich säuerlich, diejenige der Blay-Hitamfrucht wie eingemachte Wallnuss. Im Holze von Str. nux vomica ist vorherrschend Strychnin vorhanden. Blay-Hitam dagegen weist sowohl in der Rinde wie im Holze nur Brucin auf. Die Rinde von Str. Gauthierana hat einen anderen Habitus als Blay-Hitam, ist dicker als diese und von anderer Färbung. Sie soll neben Spuren von Strychnin 2,7 % Brucin enthalten. Blay-Hitam ist unzweifelhaft eine Strychnosart, deren Bestimmung zur Zeit nicht möglich ist.

Mit der zur *chemischen Untersuchung vorliegenden Bay-Hitam-Rinde* wurden zunächst einige chemische und pharmakologische Vorprüfungen angestellt. Dieselben ergaben, dass ein grosser Theil der giftigen Bestandtheile den wässerigen Auszügen der Rinde durch Schütteln mit Aether entzogen wird, dass jedoch der mit Aether erschöpften Lösung Chloroform noch weitere Mengen wirksamer Substanz entzieht. Zur Verarbeitung einer grösseren Menge der Rinde auf Alkaloïde wurde die gepulverte Droge zur Beseitigung von fetten und harzartigen Substanzen mit Aether im Extractionsapparate behandelt und dann das vom Aether befreite Rindenpulver wiederholt je 24 Stunden lang mit 70 %igem Alkohol auf dem Wasserbade digerirt. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand wird alsdann von schmierigen Beimengungen befreit und nach dem Alkalisiren mit Ammoniak erst mit Aether, dann mit Chloroform ausgezogen. Es gelang so 4,48 % der angewendeten Rinde als Rohalkaloïde zu gewinnen. Sowohl die ätherische als auch die Chloroformlösung gaben nach dem Abdunsten des Lösungsmittels nur ein Hauptalkaloïd, das Brucin, abgesehen allerdings von einigen, nicht näher unter-

suchten, leider nur in geringer Menge vorhandenen Nebenproducten. Der Aetherrückstand bildete eine dünn sirupöse, rothbraune Masse, die nach 14tägigem Stehen im Vacuum Krystalle abschied, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser resp. Alkohol leicht gereinigt werden konnten. Der Schmelzpunct des so erhaltenen Brucins, welches alle Reactionen des genannten Alkaloïds ergab, wurde von den Verfassern bei 172° gefunden, während allerdings ein Sintern schon bei 162—165° sich bemerkbar macht. Die Elementaranalyse des Alkaloïdes sowie die Analysen des Sulfates und des Platindoppelsalzes boten weitere Anhaltspuncte für die Identität des Blay-Hitam-Alkaloïdes mit dem Brucin. Auch in seinen toxischen Eigenschaften entsprach das Alkaloïd dem Brucin. Die nach dem Ausziehen der Rohalkaloïde mit Aether gewonnenen Chloroformextracte bestanden aus Krystallen, die in eine hellbraune Mutterlauge eingebettet waren. Durch Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit Aether sowie nachheriges Umkrystallisiren des hierbei erhaltenen Niederschlages resultirte auch hier das Brucin, welches durch Ueberführung in das Sulfat und Analyse desselben als solches erkannt wurde.

Bei einer Untersuchung des Blay-Hitam-Saftes, die wegen unzureichender Menge nicht vollständig durchgeführt werden konnte, wurde neben dem durch die Salpetersäure-Reaction sowie durch Froschversuche erkannten Brucin auch noch Strychnin in minimalen Spuren nachgewiesen.

Auch aus dem Holze des Blay-Hitam-Stammes liess sich durch Extrahiren mit 70 %igem Spiritus resp. mit essigsaurem Wasser Brucin isoliren.

Lythrarieae.

Lawsonia inermis ist ein zierlicher Baum, welcher aus Arabien stammt, jetzt aber im nördlichen Afrika und südlichen Asien cultivirt wird. Die Blätter (Henné) sind gegenständig, einfach und ganzrandig, kurz gestielt, oval zugespitzt, weich stachelspitzig, 2 cm lang und 1 cm breit; der innere Rand ist eingerollt; die Unterfläche zeigt zahlreiche vom Mittelnerven abgehende und am Blattrande anastomosirende Nebenblätter. Sie zeigen bei der mikroskopischen Untersuchung eine Epidermis mit polygonalen, sehr unregelmässigen Zellen, mit zahlreichen Oeffnungen und ohne Haare, und einigen rundlichen Zellen. Das Mesophyll besteht aus einer zweifachen oder dreifachen Reihe von Palissadenzellen, die einen gelben Farbstoff und Amylumkörner von verschiedener Grösse und einige Oxalatkrystalle einschliessen. Die unregelmässigen Zellen des Parenchyms enthalten in der Nähe der Palissadenzellen dicke Raphiden und schliessen ausserdem Chlorophyll ein. Die Epidermis der Unterfläche weicht von der oberen nicht ab. Die Ränder der Blätter sind sklerenchymatös. Im Mesophyll ist Tannin nachweisbar. Die Blüthen sind tetramer, sehr regelmässig. Die Frucht ist eine rundliche Kapsel, von der

Grösse eines Pfefferkornes, welche an der Basis von dem becherförmigen Receptaculum unterstützt wird. Die Samen sind zahlreich, eckig und mit einem schwammigen Integument umkleidet. Die Droge besteht aus den Blättern bezw. aus dem Pulver derselben. Der wässerige Aufguss besitzt einen angenehmen Geruch und eine braunrothe Farbe und erreicht in 24 Stunden das Maximum der Färbung. Durch Chlorgas verschwindet die Farbe, Ammoniak oder Kalilauge bringt sie wieder hervor. In 50 g wurde von Ehrmann [1]) gefunden: Aetherextract 4,50 g, Alkoholextract 8,00 g, Kaltwasserextract 4,21 g, Heisswasserextract 4,69 g, Salzsäure 0,70 g, Kalilauge 0,84 g, Feuchtigkeit 4,25 g, Salze 4,70 g, Lignin etc. 18,11 g. Die Asche besteht aus Kohlensäure, Salzsäure und Schwefelsäure, welche an Kalk und Kali gebunden sind. Der Kalk ist in der lebenden Pflanze als Oxalat vorhanden. Alkaloïd wurde in Spuren aufgefunden und soll in einer späteren Arbeit ausführlich geschildert werden. Die übrigen Substanzen sind in folgendem Verhältniss vorhanden: Fett 2,70, Chlorophyll 3,00, In Aether lösliches Harz 1,20, Tannin 0,70, Farbstoff 3,00, Reducirb. Zucker 1,20, Stärke 5,22, Eiweiss 5,98, Gummi, Pektin 7,60, Pektose 1,40, Pektinsäure, Humussäure 1,68, Feuchtigkeit 8,50, Asche 9,40, Lignin 36,22 %. Die Anwendung des Henné geschieht besonders in Pulverform. Dasselbe ist von braungrüner, an der Aussenfläche von gelbrother Farbe. Es ist das Kosmeticum der Araber par excellence. Fast alle Frauen färben sich Hände und Füsse mit Henné. Zu diesem Zweck wird das Pulver mit Wasser angerieben und vor dem Schlafengehen auf die Haut aufgestrichen. Am folgenden Tage sind die Stellen gelbbraun gefärbt und behalten diese Färbung trotz wiederholten Waschens 20 Tage lang. Henné zieht die Haut zusammen, vermindert die Transpiration und macht sie widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Atmosphäre. Es soll ein vorzügliches Mittel gegen Fussschweiss sein.

Magnoliaceae.

Paracotorindenbestandtheile. Unter den krystallisirenden Bestandtheilen der sog. Paracotorinde befindet sich nach Jobst und Hesse in vorwiegender Menge eine Substanz, welche sie „Leucotin" nannten und deren Analyse zu der Formel $C_{17}H_{16}O_5$ geführt hatte. G. Ciamician und P. Silber [2]) zeigen nunmehr, dass dieses Leucotin ein Gemenge aus nahezu gleichen Theilen Methylprotocotoïn und Methylhydrocotoïn sei, und enthielt das untersuchte Präparat ausserdem noch etwa 10 % Paracotoïn. Das Cotogenin, welches Jobst und Hesse bei der Kalischmelze des Leucotins erhalten hatten, wurde erkannt als der Trimethyläther des Protocatechylphloroglucins.

Ciamician und Silber [3]) haben auch das von Hesse und Jobst beschriebene Paracotoïn näher untersucht. Das

1) Journal de Pharm. et de Chimie, 1894, T. XXIX, 591.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 777. 3) ebenda 2340.

durch mehrmaliges Umkrystallisiren des käuflichen (E. Merck) Präparats gereinigte Paracotoïn bildete gelbe, bei 151—152° schmelzende Blättchen der Formel $C_{12}H_8O_4$. Es ist in Aether, Chloroform, heissem Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig mässig löslich. — Durch vorsichtiges Eintragen von Paracotoïn in concentr. Salpetersäure gelangt man zu einem Nitroderivat, welches, aus Aceton und Benzol umkrystallisirt, goldgelbe, schöne bei 195° schmelzende Nadeln der Formel $C_{12}H_6(NO_2)_2O_4$ bildet. — Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zerfällt das Paracotoïn zum geringen Theile in Acetopiperon, der weitaus grössere Theil geht in Lösung in Form einer Verbindung, welche die Verfasser bis jetzt noch nicht genügend rein erhalten konnten. — Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Paracotoïn bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd gelangten die Verfasser zu einer Verbindung $C_{14}H_{12}O_4$ Dimethylparacotoïn. Dasselbe bildet gelbe, glänzende, bei 141° schmelzende Krystalle. Die Verbindung enthält nach ihrer Zusammensetzung zwei Methylgruppen mehr, wie das Paracotoïn, dieselben lassen sich aber durch das Zeisel'sche Verfahren nicht nachweisen. Das Dimethylparacotoïn ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, es ist unlöslich in Wasser.

Unter den *krystallinischen Bestandtheilen der sogen. Paracotorinde* kommt nach Jobst und Hesse in vorwiegender Menge ein Körper vor, der von ihnen Leucotin genannt wurde. G. Ciamician und P. Silber [1]) haben dieses sogen. Leucotin von E. Merck-Darmstadt bezogen und mit Sicherheit festgestellt, dass dieser Körper nicht einheitlicher Natur, sondern ein Gemisch ist, bestehend aus nahezu gleichen Theilen Methylprotocotoïn und Methylhydrocotoïn, ausserdem aber noch etwa 10 % Paracotoïn enthielt. Ein auf künstlichem Wege dargestelltes Gemisch dieser Körper zeigte die von Jobst und Hesse mitgetheilten Eigenschaften des sogen. Leucotins. Das Verhalten desselben bei der Kalischmelze ist des weiteren ein Beweis für die Richtigkeit der Auffassung genannter Forscher. Jobst und Hesse erhielten bei dieser Reaction ausser dem Trimethylphloroglucin (dem Jobst-Hesse'schen „Hydrocoton") Ameisensäure, Benzoësäure, Protocatechusäure und Cotogenin. Ciamician und Silber haben aber nunmehr festgestellt, dass letztgenannter Körper ein Umwandlungsproduct des Methylprotocotoïns, und zwar als Trimethyläther des Protocatechylphloroglucins anzusehen ist.

Ueber die *krystallisirbaren Stoffe der echten Cotorinde* berichtet O. Hesse [2]). Die sog. „echte Cotorinde" kam vor etwa 20 Jahren aus Bolivien in den Handel und soll angeblich von Drimys Winteri stammen, jedoch ist das noch unentschieden. Jobst und Hesse stellten seiner Zeit das Cotoïn und Dicotoïn daraus dar. Eine erneuerte Untersuchung hatte folgendes Ergebniss. 1. Cotoïn bildet schöne weisse Prismen, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$

1) Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 777. (Versehentlich doppelt referirt.)
2) Liebig's Annal. 1894, 282, 191.

und ist identisch mit dem von Cohen aus einer aus Venezuela stammenden Cotorinde dargestellten Cotoïn. Bei seiner Darstellung im Grossen tritt es ausser in der prismatischen Form noch in schwefelgelben Tafeln auf. Diese Tafeln können zwar aus Benzin umkrystallisirt werden; bei der Umkrystallisirung aus kochendem Wasser dagegen erhält man das prismatische Cotoïn. Ebenso entsteht bei der Acetylirung dasselbe Diacetylcotoïn wie aus dem prismatischen, so dass das Cotoïn dimorph sein dürfte. Erwärmt man Cotoïn einige Stunden mit dem doppelten Gewichte Benzoylchlorid auf 85°, so gelangt man zu dem Dibenzoyl-Cotoïn $C_{14}H_{10}(C_7H_5O)_2O_4$, welches in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. 2. Dicotoïn $C_{25}H_{20}O_6$ lässt sich aus dem Rohcotoïn dadurch leicht erhalten, dass es in Ligroïn bei 60 bis 70° leicht löslich ist, das Cotoïn dagegen nicht. Beim Erkalten der Ligroïnlösung krystallisirt es aus. Durch Eisenchlorid lässt es sich in alkoholischer Lösung spalten. Beim Verdunsten scheiden sich ausser einer harzigen dunklen Verbindung von Cotoïneisen farblose, spiessige Krystalle ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn wird der Körper $C_{11}H_8O_2$ in farblosen, stark glänzenden Blättern erhalten. Aus molekularen Mengen dieser Verbindung und des Cotoïns in Aether gelöst, verdunstet und aus Ligroïn umkrystallisirt, wird Dicotoïn zurückgewonnen: $C_{11}H_8O_2 + C_{14}H_{12}O_4 = C_{25}H_{20}O_6$. Dicotoïn ist also kein einheitlicher Körper. 3. Pseudodicotoïn $C_{25}H_{20}O_7$ wurde in schwefelgelben monoklinen Krystallen erhalten. Es wird analog gespalten unter Bildung eines Körpers $C_{11}H_8O_3$ und lässt sich aus diesem und Cotoïn zurückbilden. 4. Paracotoïn wurde in kleiner Menge aus Rohcotoïn mittelst verdünnter Natronlauge abgeschieden, wobei es mit dem Dicotoïn ungelöst zurückblieb. Dieser Rückstand wurde, nachdem ihm mittelst heissen Ligroïns das Dicotoïn entzogen war, in heissem Alkohol gelöst, woraus es krystallisirte.

Einen *neuen Bestandteil der echten Cotorinde* fanden Ciamician und Silber[1]). Derselbe bildet bei 214° schmelzende, weisse Krystalle der Zusammensetzung $C_{11}H_8O_2$ und verhält sich dem Paracotoïn sehr ähnlich. Von letzterem unterscheidet es sich durch das Fehlen der Dioxymethylengruppe CH_2O_2, so dass dem neuen Körper, wenn das Paracotoïn $(CH_2O_2)C_6H_5 . C_5H_3O_2$ ist, die Formel $C_6H_5 . C_5H_3O_2$ zukommt. Die neue Verbindung bezeichnen die Verfasser als Phenylcumalin und das Paracotoïn als Dioxymethylenphenylcumalin.

Malvaceae.

Eriodendron aufractuosum (Kapokbaum) erreicht eine Höhe von 30—40 m. Die Kapselfrucht erreicht die Grösse einer Birne. Die ledrig-holzige Schale umschliesst eine Anzahl Samen von der Grösse einer Erbse, welche in reifem Zustande eine braune Farbe

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 841.

besitzen und von einer 1,5 cm langen, faserigen Hülle umgeben sind. Der Baum, welcher bezüglich des Bodens nicht sehr wählerisch ist, trägt bis zum 30. Jahre brauchbare Früchte und gedeiht bis zu einer Höhe von 2000 m über dem Meeresspiegel. Nur gegen Kälte ist der Baum sehr empfindlich. Die grössten Mengen Kapok (d. s. die seidenartigen Haare der Samen) werden auf Java, Sumatra und Malacca producirt. Die einzelnen Fäden des Kapok sind nach Mittheilung von J. Arnaudon [1]) gekräuselt und gedreht, ihre Länge schwankt zwischen 135—150 mm. Durch Behandeln mit Alkohol verliert es 12 % seines Gewichtes. Die in Alkohol lösliche Substanz besteht aus Harz, Fett und einem in Prismen krystallisirenden Körper. Die Kapokhaare gaben beim Nitriren eine Nitrocellulose, mit Anilinfarben lassen sie sich gut färben. Kapok wird schon jetzt zur Herstellung zahlreicher Stoffe verwendet, indessen dürfte eine weit ausgiebigere Verwendung erst dann Platz greifen, wenn die maschinelle Behandlung der Faser grössere Fortschritte gemacht hat.

Das aus den Samen gewonnene *Kapoköl* steht nach Untersuchungen von R. Henriques [2]) in vieler Beziehung dem Baumwollensamenöl nahe. Das Oel, welches zur Seifenfabrikation und zu Speisezwecken in den Handel gebracht wird, ist von grünlichgelber Farbe und schwachem, nicht unangenehmem Geruch und Geschmack. Es ist ziemlich viscos und trübe, klärt sich aber bei längerem Stehen unter Abscheidung von etwas Stearin, das dem Baumwollenstearin ähnelt. Mit Chlorschwefel sowohl, wie mit conc. Schwefelsäure tritt bedeutend stärkere Erhitzung auf, als beim raffinirten Cottonöl. Der Erhitzungsgrad mit Schwefelsäure nach der Methode von Archbutt beträgt 95°. Conc. Salpetersäure giebt eine ähnliche Färbung wie beim Cottonöl, die aber langsamer als dort auftritt und mehr grünbraun bis rothbraun ist, so dass bei gleichzeitiger Ausführung der Reaction der Unterschied unverkennbar ist. Das Kapoköl verseift sich ziemlich schwer vollständig; die Fettsäuren sind in Petroleumäther leicht löslich, mithin frei von Oxysäuren. Sein spec. Gew. beträgt bei 18° 0,9199, dasjenige der Fettsäuren 0,9162, der Schmelzpunct der Fettsäuren ist 29°, der Erstarrungspunct der Fettsäuren 23—24°, die Verseifungszahl des Oeles 181, die Verseifungszahl der Fettsäuren 191, das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren 293, die Jodzahl des Oeles 116, die Jodzahl der unlöslichen Fettsäuren 108 und die Hehner'sche Zahl 94,9.

Gossypium. In *Baumwollsamen* fanden Osborne und Voorhees [3]) Proteose, welche fast die ganze wasserlösliche Substanz darin ausmacht, jedoch nicht über 0,75 % des entölten Mehles. Ein in Salzen lösliches, als *Edestin* bezeichnetes Globulin bildet 15,83 % des Samens. Ausserdem finden sich in Alkali lösliche und in Salzen unlösliche, sowie in beiden nicht lösliche Proteïde.

1) Monit. scientif. 1893, 698. 2) Chem. Ztg. 1893, 1283.
3) Journ. of Americ. Chem. Soc. XVI, 778.

Marantaceae.

Ueber die *brasilianischen Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der Marantaceen* liegen Mittheilungen von Th. Peckolt [1]) vor. Die wichtigste Pflanze ist ohne Zweifel die als Stammpflanze des Arrow root bekannte Maranta arundinacea, deren Cultur jetzt in Brasilien fast ausschliesslich in den Händen der deutschen Kolonisten in den Staaten Rio de Janeiro, Espirito Santo und Catharina ist, aber auch hier in der neueren Zeit zurückgegangen ist, weil die im Handel unter dem Namen Arrow root vorkommenden billigeren Producte den Absatz des echten Arrow root sehr verringert haben. Die Pflanze gedeiht in Brasilien vorzüglich. Man pflanzt die Knollenaugen im August und September und erntet in den heissen nördlichen Staaten in 9 bis 10, in den südlichen in 12 bis 14 Monaten. Man braucht keine zweite Pflanzung, indem die in der Erde zurückgebliebenen kleinen Knollenstücke wieder keimen. 1000 qm Land liefern bei regulärer Ernte 6240 kg Wurzelknollen, die 1296 bis 1370 kg Stärkemehl liefern. Einzelne Knollen wiegen 52 bis 83 g. Der Saft der frischen Knollen dient bei den Indianern als Umschlag bei Verwundung mit vergifteten Pfeilen und Entzündungen in Folge von Insectenstichen. Neben M. arundinacea wird auch noch M. gibba J. E. Smith mit kriechendem, kleinknolligem Wurzelstock und dichotomen, ästigen, zahlreich belaubten Stengeln in den Staaten Espirito Santo, Bahia und Alagoas, wo die Pflanze Uruba de cabochi heisst, medicinisch benutzt. Man gebraucht eine concentrirte Abkochung des Wurzelstockes tassenweise bei Harnverhaltung. M. bicolor wird als Zierpflanze wegen ihrer schön gezeichneten Blätter viel gezogen. Bei Harnverhaltung wird auch der Thee der Blätter von Stromanthe lutea Eichler und das Decoct des Wurzelstockes von Str. sanguinea Ker. benutzt. Von beiden ist auch der Wurzelstock eine beliebte Speise der Indianer. Str. sanguinea ist unter dem Namen wildes Grossblatt bekannt und entspricht der Benennung durch die oberseits dunkelgrünen, unten purpurrothen, 1 m langen Wurzelblätter. Die Blüthen sind nicht weiss, wie meist angegeben wird, sondern roth. Einen stärkemehlhaltigen Wurzelstock, der von den Indianern genossen wird, besitzen auch verschiedene Calatheaarten, wie C. tuberosa Kck., C. zebrina Lindl. und C. grandifolia Lindl., sowie die in den Nordstaaten heimische Arumá, Ischnosiphon Arouma Kck. Von Thalia geniculata L., einer Sumpfpflanze in den Staaten Minas und Rio Janeiro, wird der frische Wurzelstock gestossen als Wundkataplasma benutzt; das Decoct der Wurzel gilt als harntreibend.

F. Watts [2]) theilt eine *Analyse der Arrowroot* mit. Die frische Wurzel des St. Vincent-Arrowroot giebt 1,219 % Asche. Dieselbe enthält Kieselsäure 9,73 %, Phosphorsäureanhydrid 12,24,

1) Amerik. Pharm. Rundsch. 1894, 87.
2) Kew Bulletin 84, 260; Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1232, 624.

Schwefelsäureanhydrid 6,39, Chlor 6,48, Eisenoxyd 0,22, Thonerde 0,13, Kalk 3,18, Magnesia 5,39, kohlensaures Kalium 54,06, Soda 2,14 %. Hieraus geht hervor, dass dem Boden durch eine Ernte ca. 80—90 lbs kohlens. Kali per acre entzogen werden, welches unbedingt durch künstliche Düngung ersetzt werden muss. Ausserdem müssten Phosphate und Stickstoff dem Boden wieder zugeführt werden.

Meliaceae.

Ueber *Cocillana* berichtet H. Rusby [1]). Die Stammpflanze dieser Droge, eine Guarea-Art, gehört zu den Meliaceen (Asien, trop. Afrika), deren einziger Repräsentant in den Vereinigten Staaten die Melia azedarach, oder Chinabaum, darstellt. Die Stammpflanze des Mahagony-Holzes, sowie die rothe Ceder gehören ebenfalls zu dieser Familie. Die Medicinalpflanzen, welche dieser Familie angehören, besitzen sämmtlich die Eigenschaften der Ipecacuanha. Hervorzuheben ist noch Walsura piscidioides, ein Fischgift und Naregamia alata, welche wegen ihrer Eigenschaften den Namen „goanese ipecac" führt. Die Guarea-Art, welche die Cocillana liefert, ist ein 12 m hoher Baum von ca. 1 m Durchmesser, mit aschgrauer Rinde bedeckt. Die Blätter sind unpaarig, gefiedert, oblong, platt. Die Blüthen stehen in axillären Rispen, tetramer, dunkelroth. Die Früchte haben feigenähnliche Gestalt. Arzneilich verwendet wird nur die dickere Rinde des Stammes und der älteren Zweige. Sie ist sehr leicht, bildet unregelmässige Stücke, 5 dm Länge, 2—12 cm Breite und 5—15 mm Dicke. Die Farbe ist aschgrau bis schwärzlich grau mit orangebraunem Anflug. Die Aussenfläche ist mit silberglänzenden Flechtenlagern bedeckt, breit und tief der Länge nach gefurcht, und mit sehr feinen Querfurchen versehen. Die Korkschicht ist immer rostbraun, auf dem Bruche körnig. Die Innenfläche der Rinde ist gelblich weiss, mit rostfarbenem Anflug, tief gefurcht und rauhen und deutlich sichtbaren breiten Bändern von Bastfasern. Die Bastschicht ist gelblich weiss und deutlich tangential gestreift, der Bruch ist lang und splitterig. Der Geruch ist nicht sehr hervortretend, etwas widerlich und schliesslich Niesen erregend. Der Geschmack ist bitter und unangenehm. Auf dem Querschnitt fällt die grosse Anzahl von dickwandigen, porösen Sclerenchymzellengruppen auf, welche sich nach Innen zu allmählich vermindert. Die Bastzellen sind in tangential verlängerten Gruppen angeordnet. Jedes Bastbündel ist von dickwandigen, verholzten Zellen begleitet, welche einen grossen Krystall von oxalsaurem Kalk enthalten. Die Zellen der Markstrahlen, welch' letztere wenig hervortreten, sind mit einer röthlichen, in Alkohol unlöslichen Masse erfüllt. Die Parenchymzellen enthalten Stärkemehl. Eine Anzahl der verlängerten Parenchymzellen sind mit einer amorphen gelblich-weissen Masse erfüllt, welche wahr-

1) Bullet. of Pharm. 1893, Vol. VII, 350.

scheinlich zur Klasse der Kautschuk führenden Milchsäfte gehört und das active Princip der Rinde enthält. Die von Coblentz ausgeführte chemische Utersuchung hat ergeben, dass in 500 g der Rinde 0,015 g Alkaloïd enthalten sind, dessen Eigenschaften durch weitere Untersuchungen festgestellt werden sollen. Die Rinde liefert 2,65 % Asche, 9,72 % Feuchtigkeit, 2,5 % fettes Oel, 2,36 % Harz, Stärke, Schleim, Dextrin, Glykose zusammen 5,76 %. Wilcox hat die physiologische Wirkung der Cocillana untersucht und gefunden, dass dieselbe einen hohen therapeutischen Werth besitzt. Sie übertrifft die Ipecacuanha in jeder Art der Wirkung und kann in vielen Fällen mit Vortheil für Apomorphin, Ammoncarbonat, Strychnin und andere Expectorantien gegeben werden. Als Expectorans giebt Wilcox die Cocillana in folgender Zusammensetzung: Extr. cocillan. fluid., Extr. Lippiae Mexican. fl. ana. S. 30 Tropfen in einem Weinglase Wasser vier- bis sechsstündlich.

Mimosaceae.

Pithecolobium Saman. Das von Greshoff in Pithecolobium Saman aufgefundene, neuerdings von Plugge[1]) untersuchte Alkaloïd *Pithecolobin* entspricht nicht bloss in Bezug auf das starke und anhaltende Schäumen seiner Lösungen, sondern auch hinsichtlich seiner Wirkung auf Blutkörperchen, Muskeln und Nerven, sowie auf Warm- und Kaltblüter dem Sapotoxin und anderen Saponinen, sodass Greshoff wohl berechtigt war, von einem alkaloïdischen Sapotoxin zu reden. Das Alkaloïd giebt Fällungen mit einer grossen Anzahl Alkaloïdreagentien und ein krystallisirendes Acetat. Die alkoholische Lösung ist optisch inactiv. Die Mutterpflanze ist ein zu den Mimoseen gehörender Baum, der als Schattenbaum aus dem tropischen Amerika nach Britisch- und Niederländisch-Ostindien verpflanzt wurde. Auch in Westindien wird er viel cultivirt. Er ist von verschiedenen Botanikern unter sehr verschiedenen Namen beschrieben, von Jacquin als Mimosa Saman, von Willdenow als Inga Saman, von Grisebach als Calliandra Saman. Auch die Namen Pithecolobium cinereum, Mimosa pubifera Poir., Inga salutaris, Calliandra tubulosa gehören hierher. Die Zweige, Blätter und Blüthenstiele sind mit aschgrauer oder rostfarbiger Wolle bekleidet, die Blätter doppelt gefiedert, die Fiederblättchen länglich umgekehrt eirund oder fast kreisförmig, die grössten 3½ cm lang, lederartig, an der Unterfläche behaart. Die Stützblättchen sind lineal lanzettlich, wollig, hinfällig; der gemeinsame Blüthenstiel ist 12 cm lang, die einzelnen Blumen kurzgestielt, die Krone 1 cm lang, seidenartig behaart, die 5 cm langen rosafarbigen Staubfäden aus der Krone hervorragend; die Frucht lederartig häutig, 15—20 cm lang und 1—2 cm breit, abgeplattet. Uebrigens umfasst die Gattung

1) Nederl. Weekbl. voor Geenesk. 1893, 431; durch Pharm. Ztg. 1894, 151.

Pithecolobium 108 Arten, wovon die meisten dem tropischen Asien und Amerika, einzelne auch Afrika oder Australien angehören.

Ueber *Chicle-Gummi* berichtet Fr. Hoffmann[1]). Guttapercha, Balata und Sapota oder Chicle Gummi stehen sich in ihrem Aussehen, Eigenschaften und Verhalten zu Wärme und Lösungsmitteln so nahe, dass in ihren verschiedenen Handelssorten markirte Unterschiede vielfach kaum bestehen. Sie sind der eingetrocknete Milchsaft von Bäumen mehrerer Pflanzenfamilien, hauptsächlich aber der Sapotaceen. Der bisher geltende Unterschied besteht wohl wesentlich in der Gewinnungsweise und in der Herkunft dieser Gummiarten. Als Stammpflanzen des Chicle-Gummi werden die in Mittelamerika, namentlich in Guyana und den Stromgebieten des Amazon und Orinoko, einheimischen Mimusops Balata Gaertn., Achras Balata Aubl. und Achras dissecta Forster genannt. Das aus mexikanischen Ausfuhrhäfen nach den Vereinigten Staaten gelangende Chicle soll von der Mimosacee Prosopis glandulosa Torry erhalten werden. Balata und Chicle scheinen in ihren Eigenschaften und Aussehen ziemlich gleich zu sein und zeichnen sich von Guttapercha durch weichere Consistenz, einen etwas niedrigeren Schmelzpunct und grössere Klebkraft aus. Allem Anscheine nach vermögen Balata und Chicle deshalb nicht als Ersatz der theueren Guttapercha in der Electrotechnik und in der Zahntechnik zu dienen; und auch in der Kautschukpflaster-Industrie hat sich keine dieser Gummiarten als Ersatz des Kautschuks bewährt. Die Gewinnungsweisen des Chicle scheinen bei dem bedeutend gestiegenen Consum in neuerer Zeit sorgfältigere und rationellere geworden zu sein, denn das jetzt im Handel befindliche Chiclegummi ist nicht nur reiner und besser als früher, sondern auch weit billiger. Für Nordamerika scheint New-York der alleinige Stapelplatz des Chicle zu sein und soll nach glaubwürdigen und sachkundigen Angaben der jährliche Import in New-York zur Zeit zwei Millionen Pfund betragen. Dasselbe kommt zum geringeren Theile aus Honduras, meistens aus den mexikanischen Häfen Lguna, Campeche und Tuxbane. Dieses Chicle bildet 25—50 Pfund schwere Blöcke, die im Bruche von heller, schmutzig röthlich bis rothbrauner Farbe und mehr oder wenig poröser Structur sind. Die Masse ist geruch- und geschmacklos, leicht zerbrechlich, bei Sommertemperatur plastisch und knetbar und fühlt sich dann klebrig an, wie Kautschukpflaster. Im Munde oder in der warmen Hand erweicht das Chicle noch mehr und lässt sich dann kneten und formen wie Empl. Plumbi. spl., mit welchem die Masse alsdann auch äusserlich Aehnlichkeit hat. Der gesammte Verbrauch des Chicle in den Vereinigten Staaten soll zur Herstellung eines echt amerikanischen Produktes, des Kaugummis geschehen, da sich die anderweitige Verwendung desselben in der Technik durch die leichte Erweichung bei der

1) Pharm. Rundschau 1894, 185.

hohen Sommertemperatur des amerikanischen Klima's nicht bewährt zu haben scheint.

Monimiaceae.

Aus Australien sind die bitter schmeckenden Blätter von *Piptocalyx Moorei* Oliver als Hopfensurrogat nach Europa gesandt worden. Die Blätter dieser den Botanikern noch ganz unbekannten Monimiacee sind nach Holmes [1]) lanzettlich zugespitzt, etwa 7 cm lang und 3 cm breit, ganzrandig, zäh und pergamentartig, aber dünn, auf beiden Flächen glänzend und mit ausserordentlich stark hervorragenden Nerven versehen. Sehr charakteristisch ist dafür, dass der Blattrand durch die längs desselben verlaufenden secundären Nerven verdickt ist und gewissermaassen doppelt erscheint. Der Mittelnerv und die hauptsächlichsten Seitennerven sind an der Unterfläche mit röthlich-braunen Haaren besetzt. Gegen das Licht gehalten zeigt das Blatt zahlreiche kleine, durchsichtige Flecke, die bei dem Mangel jeden aromatischen Geschmackes nicht wohl für Oelbehälter gehalten werden können. Die Blätter stehen abwechselnd an dem klimmenden Stengel, die Endblüthen sind hermaphroditisch, mit sitzender und anscheinend gefranster Narbe und länglichem Ovarium mit einem hängenden Eichen, die Randblüthen sind männlich. Nach der Beschreibung, welche Bentham's Flora Australiensis von Piptocalyx Moorei giebt, ist es ein 30—40 Fuss hoher Klimmstrauch mit alternirenden Blättern und in einfachen Trauben stehenden Blüthen mit sechs fast gleichen, in zwei Reihen gestellten, rasch abfallenden Segmenten. In den männlichen Blüthen sind rudimentäre Karpellen nicht vorhanden.

In Piptocalyx Moorei hat Umney [2]) ein Glykosid aufgefunden, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Musaceae.

Ueber die *Musaceen Brasiliens* liegt eine Studie von Peckolt [3]) vor, von welcher der grösste Theil den die Bananen liefernden Arten bezw. Varietäten der Gattung Musa gewidmet ist. Bekanntlich werden jetzt ziemlich allgemein Musa sapientum Roxb. und Musa paradisiaca L. mit einander identificirt, welche Ansicht Peckolt jedoch nicht theilt. Es ist ihm nämlich nie gelungen, die von Musa sapientum, der Banane von St. Thomé, erhaltenen Varietäten aus irgend einem Abkömmlinge der Musa paradisiaca zu erhalten; beide zusammengepflanzt befruchten sich nicht. Uebrigens ist die primitive Banane mit ihren nur 7—8 Stück 20—28 cm langen und 6—8 cm breiten, gelbschotigen Früchten jetzt stark durch Musa sapientum verdrängt. Auf die Beschreibung der 13 von Peckolt besprochenen Varietäten der Culturbananen: Silberbanane, Goldbanane, Apfelbanane, Banane

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1248, 977. 2) ebenda 1044.
3) Pharm. Rundsch. New-York 1894, 35.

von St. Thomé und wie sie alle heissen mögen, kann hier natürlich nicht eingegangen werden. Am häufigsten cultivirt wird in Brasilien die letztgenannte Varietät. Sie findet sich in allen Gärten, wo man es nach einmaliger Anpflanzung der Pflanze selbst überlässt, für ihre Fortpflanzung zu sorgen. Die Frucht ist etwas herbe und zum Rohgenusse weniger geeignet als die Gold- und Silberbanane. Zum Anbau dienen die von dem knolligen Wurzelstocke getrennten Schösslinge. Haben sich die Früchte vollständig entwickelt, so werden sie abgeschnitten und im Hause reifen gelassen, weil sie auf dem Stamme vielfache Beschädigungen erleiden würden. Die wichtigsten Theile sind die Früchte, die jedoch in Brasilien nicht als ausschliessliches Nahrungsmittel dienen; auch bereitet man kein gegohrenes Getränk daraus, wohl aber einen sehr wohlschmeckenden Essig. Von einer niedrigen Varietät (Banane de Terra) werden die bei gelinder Witterung getrockneten, in Scheiben geschnittenen Früchte als specifisches Heilmittel gegen chronische Durchfälle benutzt. Der sehr grosse, oft über 20 kg wiegende Wurzelstock der Bananen bildet einen Complex von langen, dicken, knollenartigen Auswüchsen, umhüllt von einem zottigen Gewebe feiner Wurzelfasern und am unteren Ende mit fingerdicken, fleischigen Wurzelausläufern versehen. Auf dem Querschnitt ist der Wurzelstock weiss mit unzähligen schwarzbraunen Pünktchen besetzt, hervorgebracht durch eine hellgelbe, harzartige Flüssigkeit, die in kaum sichtbaren Tropfen aus den Zellen hervorquillt und sogleich dunkler gefärbt wird, so dass nach etwa einer Stunde die ganze Schnittfläche violettbraun ist. Der Wurzelstock enthält u. A. 0,122 % krystall. Musaïn, 0,406 % krystall. Musasäure, Glykose, Stärkemehl u. s. w. In der Asche ist viel kohlensaures Natron enthalten. Beim Durchschneiden entquillt dem Bananenstamm, besonders kurz vor der Blüthe, eine grosse Menge einer transparenten Flüssigkeit, welche sich an der Luft sogleich bräunt und nach kurzer Zeit ein Häutchen giebt. Der Wurzelstock der Bananen gilt bei einzelnen Pflanzern als vorzügliches Antidot bei Schlangenbiss. Der Saft der gestossenen und ausgepressten Blüthen dient zur Bereitung eines antikatarrhalischen Sirups, die frischen Blätter mit Oel bestrichen dienen als kühlendes Pflaster; eine Maceration des Stammes mit heissem Wasser gilt als Haarstärkungsmittel. Durch Verwundung des Stammes wird ein schwach saurer, stark styptisch schmeckender Saft erhalten, der an der Luft sich rasch bräunt und der mit gleichen Theilen Zucker vermischt bei Leukorrhöe, Blasenkatarrh und Nierenaffectionen verwendet wird. Neben den beiden besprochenen Arten Musa wurde im Jahre 1863 auch Musa speciosa aus dem Akklimationsgarten von Algier eingeführt, die sich fast in allen Gärten von Rio als Zierpflanze findet und als Bohnenbanane bezeichnet wird. Diese Art hat einen armdicken Stamm von 2 m Höhe, mit langgestielten hellgrünen Blättern, rosarothen Deckblättern, hell- bis dunkelblauen Blüthen und kleinen aufrechten Fruchtkolben mit 12—18 Früchten. Jede Frucht

hat 40 Samen in einer weichen tiefgelben Pulpa von schwachem Apfelgeruch und weichlich süssem Geschmack. — Als Waldbanane oder wilde Banane wird die bananenähnliche Musacee Heliconia Bihai Sw. bezeichnet, die in den Staaten San Paulo, Sta. Catarina, Rio de Janeiro, Minas, Espirito Santo und Bahia vorkommt. Sie ist indess ebenso wie die im nördlichen Brasilien vorkommende Heliconia brasiliensis Hoek. fil. (mit prachtvollen rothen Blüthen) ausschliesslich Zierpflanze. — Zu erwähnen sind noch zwei Arten von Ravenala, die in Brasilien autochthone Ravenala guyanensis Benth. und die vor 50 Jahren eingeführte, aber jetzt allgemein verbreitete Ravenala madagascariensis Sonnerat. Die erstgenannte kommt in den Aequatorialstaaten Pará und Amazonas vor, wo sie als Pacoba soroca und Pacoba sororoca bekannt ist und die gekochten Samen den Indianern als Speise dienen. Der ölreiche karminrothe Arillus auf eine Ruthe gereiht ist dort ein Ersatz des Wachsstockes zum Hausgebrauch, die schwarzglänzenden Samen werden zu Rosenkränzen und Schmucksachen verwendet. Medicinischen Nutzen haben beide Arten nicht. Der Samen-Mantel enthält 57 % eines schneeweissen, geruchlosen Fettes von mildem Geschmack und der Consistenz des Cacaoöles. Dasselbe besitzt ein specifisches Gewicht von 0,876, schmilzt bei + 38 bis 41° C. und hält sich sehr lange, ohne ranzig zu werden. Die Cultur dieser Pflanze würde dieses Fettes wegen sehr lohnend sein.

Myricaceae.

David Hooper[1]) bespricht die in Ostindien als Arzneimittel und auch zum Gerben und Färben benutzte *Rinde von Myrica Nagi* Thunb., einer in Indien, Malakka, China und Japan einheimischen Art, die am Himalaya in Höhen von 1000—2000 m gesammelt wird. Die Rinde wird von den indischen Aerzten für erhitzend und stimulirend erklärt und bei Katarrh, Husten und Anginen innerlich und als Schnupfpulver gebraucht. Bei Hämorrhoiden giebt man die als Kaiphal bezeichnete Droge als Tonicum und Adstringens; auch benutzt man sie in Verbindung mit Ingwer bei Cholera, mit Weinessig bei Zahnschmerzen und Geschwüren des Zahnfleisches. Aus Myrica Nagi schwitzt eine Art Kino von dunkelpurpurrother Farbe und ohne besonderen Geruch aus, die sich fast vollständig in siedendem Wasser löst. Die Lösung setzt beim Abkühlen ein rothes Präcipitat ab. Dieses Kino enthält 60,8 % eisengrünende Gerbsäure und 10,3 % Asche. Die Rinde ist, wenn sie von grossen Bäumen stammt, etwa 1/2 Zoll dick, sehr rauh, aussen rostbraun oder schmutzig weiss, mit Korkwarzen besetzt, innen schmutzig roth, schmeckt adstringirend und giebt an Wasser rothen Farbstoff ab. Mikroskopisch findet sich innerhalb der Korkschicht eine beträchtliche Lage von Steinzellen; das Parenchym besteht aus mit rothem Farbstoff erfüllten Zellen

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 209.

und wird von grossen Milchsaftgefässen durchzogen, aus denen beim Einweichen der Rinde in Wasser ein schleimiger Latex hervorquillt. Die Rinde enthielt nach der Untersuchung Hooper's 11 % Feuchtigkeit, 7,17 % Asche und 13,7 % Gerbsäure, deren Bleiverbindung 30,72 % PbO enthält, was ziemlich genau der Kinogerbsäure entspricht. Für die Anwesenheit eines Alkaloïds ergaben sich Anzeichen. Vermuthlich ist M. Nagi identisch mit der japanischen Myrica rubra Zucc., deren nach Ishikawa 11 bis 14 % Tannin enthaltende Rinde unter dem Namen Shibukrinde bekannt ist.

Von Charles C. Manger[1]) und George M. Beringer[2]) liegen Untersuchungen über eine nordamerikanische Myricaart, *Myrica asplenifolia* Banks, bekannter unter dem Namen Comptonia asplenifolia vor. Auch diese Pflanze gehört zu den gerbstoffhaltigen, und zwar sind es besonders die schmal lanzettlichen, unterseits stark behaarten, gefiederten Blätter, die in der Form den Wedeln von Asplenium ähneln, woher die Pflanze ihren botanischen Beinamen erhalten hat. Nach Manger enthalten die Blätter im Juni 6,35, im Juli 9,42 % Gerbsäure, während der Stamm im Juli 3,72 und das Rhizom im Juli 3,46, im August 5,47, im September 4,86 und im Januar 4,43 % liefert. Das Tannin dieser Myricaart giebt mit Eisenchlorid dunkelblaue Färbung. Die Blätter liefern auch bei der Destillation ein ätherisches Oel von kampherartigem Geruch. Im Rhizom (nicht in den Blättern) ist Stärkemehl vorhanden. Beringer hat eine anatomische Beschreibung der Blätter und des Stammes gegeben. In Bezug auf letzteren ist es interessant, dass die von Hooper in der Rinde von Myrica Nagi constatirte beträchtliche Steinzellenschicht sich auch bei M. asplenifolia in der Mittelrinde findet, so dass man es vielleicht mit einer charakteristischen Structur für die Gattung Myrica bezw. für die Myricaceen zu thun hat. In der Rinde finden sich secretorische Zellen mit röthlichem Latex. —

Beringer hat in seiner Arbeit auch eine Uebersicht der bisher medicinisch oder technisch benutzten Arten der Gattung Myrica gegeben. Im Ganzen unterscheidet man jetzt 35 Species, die meist der gemässigten Zone angehören und von denen sechs in der amerikanischen Union wachsen. Von diesen ist Myrica cerifera die bekannteste als diejenige Art, welche vorzugsweise das sogen. Myrtlewachs oder den Myricatalg liefert, der nach G. Schneider's Untersuchung vorwaltend aus Palmitin (70 %), Myristin (8 %) und Laurinsäure (5 %) besteht. Die Rinde ist ein Bestandtheil eines bei der eklektischen medicinischen Schule sehr in Ansehen stehenden Pulvers, des Thompsonian Composition Powder, und gilt allgemein als ein vorzügliches Hausmittel bei Diarrhöe. Das Decoct wird von Aerzten in Gurgelwässern bei Anginen und in Injectionen bei Fluor albus, innerlich auch bei Hydrops nach Intermittens gerühmt. In Europa ist bekanntlich

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 211. 2) ebenda 220.

nur Myrica Gale einheimisch, an deren Beeren ebenfalls, aber weniger, Wachs sich findet, als an denen der genannten nordamerikanischen und verschiedener afrikanischen Arten.

Myristicaceae.

Ueber die *Keimungsgeschichte der Muskatnuss* von A. Tschirch[1]). Schon nach kurzem Trocknen verliert die Muskatnuss die Fähigkeit, zu keimen, was auf das landesübliche „Kalken" derselben zurückgeführt worden ist. Tschirch hat auf Java Gelegenheit gehabt, zu ermitteln, dass das Kalken an dem raschen Verlust der Keimkraft der Muskatnüsse nicht schuld ist, sondern dass dieselben schon nach kurzer Zeit die Keimfähigkeit auf alle Fälle einbüssen.

Insekten der Muskatnüsse. Nach J. H. Hart[2]) stellen auf Trinidad eine Anzahl Insekten den Muskatnüssen nach, wenn dieselben für den Markt vorbereitet werden. Es wurden folgende Arten bestimmt: Trogosita mauritanica L., Tribolium ferrugineum Fabr., Carpophilus species, Laemophloeus sp., Hypothenemus sp., Lasioderma sp. Diese Schädlinge sind wahrscheinlich durch Roggenmehl etc. importirt worden und werden am besten durch Besprengen der Nüsse mit Kalkmilch oder durch Aufbewahren derselben in einer Schwefelkohlenstoff-Atmosphäre bekämpft.

Myrtaceae.

Psidium Guajava Raddi. Die Javaner gebrauchen gegen die Durchfälle bei Cholera die Blätter und die Rinde des Djamboebaumes, welche sie mit Muskatnüssen und Reis zusammen dämpfen lassen, um den davon erhaltenen Thee zu trinken. In Java sind verschiedene Pflanzen unter dem Namen Djamboe bekannt; die hier in Frage kommende Droge ist nun nach den Untersuchungen von Solereder Psidium Guajava Raddi, welche im tropischen Amerika heimisch ist und in Java cultivirt wird. K. Hugel[3]) unternahm eine Prüfung der Droge auf ihre Verwendbarkeit in der Therapie der Darmkrankheiten und fand zunächst durch Versuche an Gesunden eine völlige Unschädlichkeit derselben. Bei acutem Magenkatarrh der Kinder trat meist nach dem dritten bis vierten Theelöffel voll eines Aufgusses (5,0 zu 80,0) Besserung des Brechens und der Diarrhöe ein. Das Mittel wirkt in erster Linie als Stypticum, in zweiter als Stomachicum. Eine Analyse der Bestandtheile von Psidium Guajava Raddi scheint nicht vorzuliegen; Psidium pyriferum enthält in den Blättern und der Rinde 12 % Tannin, 30 % Calciumoxalat, 2 % eines eigenthümlichen Harzes, dem eine besondere Wirkung bei Wechselfieber zukommen soll.

Die *Wurzel von Psidium Araça*, einer in Brasilien und Uruguay heimischen Myrtacee, wird unter dem Namen Araça als

---

1) Vortr. auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte (1894) Wien.
2) Trinidad Bot. Dep. Circ. Note; durch Ph. Journal and Trans. 1894, No. 1240, 818. 3) durch Pharm. Centralh. 1894, 627.

ein von allen Nebenwirkungen freies Mittel gegen Menorrhagien gebraucht und hat sich dort bewährt, wo die Hydrastis versagte. Das wirksame Princip der Araça ist in der Rinde an verdickten Stellen der Wurzel enthalten, und es wird daher die Vermuthung ausgesprochen, dass es ein pathologisches, durch Einwirkung von Parasiten entstandenes Product sei. Zum Gebrauch werden 2 g der Wurzel auf eine Tasse kochenden Wassers genommen; dieser Absud wird mehrere Tage vor Eintritt der Menstruation und während derselben öfter des Tages getrunken [1]).

Punica Granatum. Von Gehe & Co. (s. Jahresber. 1893, 132) war mitgetheilt worden, dass der *Gehalt an Alkaloïden in der Granatrinde des Handels* im Durchschnitt nicht mehr als 0,3 % betrage. Die Forderung der niederländischen Pharmakopöe, nach welcher mindestens 1 % salzsaures Gesamtalkaloïd vorhanden sein soll, wird daher als eine viel zu hohe bezeichnet, die zum Theil ihre Erklärung in der Prüfungsmethode findet, da man nach ihr das Alkaloïdgemenge nicht rein, sondern natronhaltig auf die Wage bringt. Gegen diese Behauptung verwahrt sich W. Stoeder [1]). Wäre die Gehe'sche Bemängelung seiner Methode richtig, so wäre es überhaupt auch bei anderen quantitativen Methoden unstatthaft, eine alkalische Flüssigkeit mit Chloroform auszuschütteln, da das Chloroform dann in allen Fällen mit Alkali verunreinigt sein würde. Was den geringen von der Firma Gehe & Co. gefundenen Gehalt an Alkaloïden anbetrifft, so kommt zunächst in Frage, ob denn die untersuchte Rinde überhaupt eine Wurzelrinde gewesen ist. Eine solche verlangt aber die niederländische Pharmakopöe. In Stamm- und Zweigrinden der südeuropäischen Handelswaare fand auch Stoeder als niedrigsten Gehalt nur 0,35 %, in indischer Stammrinde selbst nur 0,230 bis 0,275 %, während er in den Wurzelrinden der genannten Sorten stets mehr als 1 % salzsaure Alkaloïde fand. In der Handelswaare, die zumeist aus Stamm- und Zweigrinden besteht, kommen indessen in Folge eines Gehalts an Wurzelrinde auch grössere Mengen an Alkaloïd vor. Reine Wurzelrinde ist im Handel nur schwierig zu haben.

Stoeder hat weiter Versuche angestellt, ob das von Gehe & Co. angewendete, unter Zugrundelegung der Angaben von Schweissinger und Sarnow weiter ausgearbeitete Verfahren brauchbar ist, und kommt zu dem Schluss, dass dasselbe ebenso wie das von ihm angegebene gewichtsanalytische gute Ergebnisse liefert. Das Verfahren gestaltet sich wie folgt: „20 g grobes Granatrindenpulver schüttele man wiederholt kräftig mit 40 g Chloroform, 60 g Aether und 20 g Ammoniakflüssigkeit, filtrire nach Verlauf eines halben Tages von der obenstehenden klaren Flüssigkeit 50 g ab, dampfe sie auf ein fünftel ihres Volumens ein, füge 10 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure hinzu und schüttele oft um. Hierauf

1) Ber. von E. Merck 1894, Jan.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894, Heft 2.

verdunste man den Rest des Chloroformätherauszuges und filtrire die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit durch ein Filter von 10 cm Durchmesser, das man zweimal mit je 3 cc Wasser, die man vorher zum Ausspülen des Kölbchens benutzt hat, nachwäscht. Nach Zusatz einiger Tropfen Cochenilletinctur titrire man den Ueberschuss der Säure mit $^1/_{10}$ Normalnatronlösung zurück. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure, mit 0,1475 multiplicirt, ergeben den Procentgehalt der Rinde an Alkaloïden". Als Beleganalysen sind die nachstehenden angeführt, von denen die zu a nach dem gewichtsanalytischen, die zu b nach dem Gehe'schen maassanalytischen Verfahren erhalten sind

Wurzelrinde aus Java aus der Varietät mit weissen Blüthen a) 1,86 %, b) 1,87 % salzsaure Alkaloïde.

Wurzelrinde aus Java, aus der Varietät mit rothen Blüthen a) 1,29 %, b) 1,34 % salzsaure Alkaloïde.

Um die Alkaloïde auf salzsaure Alkaloïde umzurechnen, ist 1 g Alkaloïd = 1,247 salzsauren Alkaloïds zu setzen. Die Ergebnisse sind in der That so befriedigend, dass die einfache Methode in das deutsche Arzneibuch, welches bekanntlich sehr anspruchslos hinsichtlich der Prüfung von Cortex granati ist, aufgenommen zu werden verdiente. Stoeder betont noch besonders, dass durch das Abdampfen wie Abdestilliren des Chloroformätherauszuges, das mit Rücksicht auf die Entfernung von Spuren Ammoniak zu empfehlen ist, kein Alkaloïd verloren geht. Als Indicator benutzt St. statt der Cochenilletinctur Haematoxylinlösung, der er vor der ersteren den Vorzug giebt.

Nach John Culley [1]) ist die *Gerbsäure von Punica Granatum* mit Gallusäpfelgerbsäure identisch und hat nicht bloss dieselben Reactionen, sondern auch die nämliche Elementarzusammensetzung. Die Gesammtanalyse der Droge war die folgende:

Benzol-Extract: Fett, fettes Oel, Wachs, Kautschuk	0,76 %
Aether-Extract: Krystallinisches Harz, Chlorophyll	0,30 „
Absol. Alhohol: Tannin, Gallussäure, Alkaloïde, Glykose	9,98 „
Wässeriges Extract: Glykose, Schleim, Dextrin	12,35 „
Alkalisches Extract: Pektin, Albuminoïde	6,26 „
Saures Extract: Pararabin, Calciumoxalat	7,62 „
Lignin	8,93 „
Cellulose	31,89 „
Feuchtigkeit	8,70 „
Asche	2,70 „

Oleaceae.

Production des Olivenöles in Sizilien. Die Zeit des Mahlens und Pressens der Oliven beginnt im südlichen Sizilien mit den letzten Tagen des September und dauert bis Ende November. Die Olive wächst sowohl in den Thälern als an den Abhängen der Berge, indessen ist die erstere reicher an Oel, von grosser Haltbarkeit, während die letztere keine so grosse Ausbeute liefert.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894. 280.

Das Mahlen und Pressen der Früchte geschieht immer noch nach der von Alters her geübten Methode. In einem primitiven Gebäude befindet sich ein von Mauerwerk aufgeführter Steinsockel, der gewöhnlich 1 m Höhe und 2 m Durchmesser besitzt. Die Oberfläche ist nach dem Mittelpunkte zu vertieft. In letzterer erhebt sich eine Axe, um welche ein 800 kg schwerer Mühlenstein durch einen einfachen Mechanismus gedreht werden kann. Dieser einfache Apparat bewältigt 100 kg Oliven in einer halben Stunde. Die zermahlene Masse wird nun in kleine Körbe gefüllt und in die Presse gebracht, welche von 6—8 Leuten bedient wird. Das abgepresste Oel fliesst in ein mit Wasser versehenes Oxhoft, in welchem sich die Unreinigkeiten zu Boden setzen. Der Presskuchen wird dann seitlich mit warmem Wasser umspült, nochmals gepresst und dann wieder gemahlen. Das Pressen und Mahlen wird dann zweimal wiederholt. Der wiederum gemahlene Presskuchen wird dann zu lockeren Haufen aufgeschüttet, wodurch er sich stark erwärmt und eine weitere Menge Oel liefert. Schliesslich wird der Pressrückstand, nachdem man eine Ausbeute von ca. 30 % Oel erhalten hat, verkauft und mit Maschinenpressen unter hohem Druck weiter behandelt. Die erste Pressung liefert fast die Hälfte des Oeles. Das erste Oel, welches sehr sorgfältig aufgefangen und in besonderen irdenen Gefässen geklärt wird, ist von grünlicher Farbe und nimmt als Handelssorte die erste Stelle ein [1]).

Manna. Den in *Alkohol unlöslichen Theil* bestimmt man nach E. Dieterich [2]) in nachstehender Weise. 10 g Manna löst man in 10 g heissem Wasser, setzt 100 g Alkohol von 96 % hinzu, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt heiss durch ein gewogenes Filter. Das Filter und den Rückstand wäscht man mit heissem Alkohol gut aus, trocknet bei 100° C., wägt und berechnet auf bei 100° getrocknete Manna.

Mesiatzeff [3]) berichtet, dass er bei Malaria mit gutem Erfolg ein Infusum von *frischen Fliederblättern, Syringa vulgaris* (sechs Blätter auf eine Tasse Wasser) angewendet habe. Er giebt zwei Tassen täglich, bis der Anfall vorüber ist, und dann noch 1—2 Tage je eine Tasse voll.

Orchidaceae.

Cypripedium spectabile und Cypripedium pubescens. Während es nach den bisher bekannten Untersuchungen noch zweifelhaft sein konnte, ob C. spectabile und C. pubescens zu denjenigen Pflanzen gehören, die bei Berührung mit der Haut einen giftartigen Einfluss auf dieselbe ausüben, hat D. T. Dougal [4]) an seinem eigenen Körper sich von der entschiedenen Giftigkeit der-

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1213, 246. 2) Helfenb. Annal. 1893. 3) British Med. Journ. 1894, No. 1727. Epitome, 20. 4) Minesota Botan. Studies 1894, 1, 32, durch Chemiker-Zeit. Repert. 1894, No. 9.

selben überzeugen können. Als er nämlich den entblössten Arm mit den Blättern von C. spectabile bestrichen hatte, empfand er zunächst ein prickelndes Gefühl, nach 24 Stunden war aber der ganze Arm stark angeschwollen, und es zeigten sich die Symptome von Dermatitis. Trotz sorgfältiger Pflege erhielt der Arm erst nach 10 Tagen wieder seine ursprüngliche Gestalt. Die mikroskopische Untersuchung der betreffenden Blätter ergab die Anwesenheit von zweierlei Arten von Haaren, von denen die einen in einer Spitze ausliefen, die anderen mit einer kugelförmigen Drüsenzelle endigten. Beide Arten von Haaren enthielten einen sauren Zellsaft und waren von einem Pilzmycel unbekannter Abstammung befallen. Worauf nun aber speciell die Giftwirkung zurückzuführen ist, lässt Verfasser unentschieden.

Vanilla planifolia. Ueber die Vanillecultur in Mexico berichtet E. Hires[1]). Derselbe bestreitet, dass die Vanillepflanze ein Parasit oder überhaupt ein Epiphyt sei. Scheidet man den saftigen Stamm etwa 2—3 Fuss vom Erdboden entfernt durch, so bilden sich sofort 2 oder 3 Luftwurzeln, die zum Erdboden gehen, und nur wenn sie diesen erreichen, ehe der Stamm trocken geworden, erholt sich dieser wieder. Der Umstand, dass ein besonderer Baum, von den Mexikanern Cojondigate genannt, vorwaltend Vanillepflanzen als Stützpunct dient, erklärt sich daraus, dass derselbe Boden für beide die günstigsten Verhältnisse bietet. Auch auf abgestorbenen Bäumen kommt die Vanille vor. Nach dem Durchschnitte der letzten zehn Jahre wurden in den Gebieten von Papantla und Misantla jährlich 15 Millionen Vanilleschooten geerntet. Von den kleinsten unreifen Schoten wiegen 1000 Stück 20 Pfund, von den grössten 65 Pfund; der Verlust beim Trocknen beträgt durchschnittlich 9 Pfund für das Tausend. Die Annahme, dass die Vanilleschoten bis unmittelbar vor der Reife an Grösse und Gewicht zunehmen, ist irrthümlich; nach 2½ Monaten (von der letzten Hälfte des Juni ab) werden sie weder dicker noch schwerer. In dem Bezirke der Vanillecultur, welche bei Papantla und Misantla viele hundert Quadratmeilen umfasst, trägt die neugepflanzte Vanille in etwa 3—4 Jahren; 4 oder 5 weitere Jahre nimmt die Tragfähigkeit zu, von da ab wird sie geringer und nach dem zehnten Jahre ganz unbedeutend. Eine gut entwickelte Vanillepflanze liefert 85, ausnahmsweise sogar bis 200 Schoten. Diese werden im Januar oder Februar reif, doch ist die Nachfrage so bedeutend, dass man jetzt an verschiedenen Stellen angefangen hat, bereits im October oder November mit der Ernte zu beginnen, obschon das so erhaltene Product leichter ist und eine rothe Farbe besitzt, auch leichter verdirbt. Die früh gesammelte Vanille kostet daher auch nur ein Drittel des für gute Vanille üblichen Preises.

Die *Vanille der Insel Réunion* wird in Europa sehr geschätzt und nur von der Mexikanischen übertroffen. Die Vanille der

1) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 575.

Seychellen ist von geringerer Qualität. Bei der Präparation verlieren die Schoten $^{3}/_{4}$ ihres Gewichtes. Sie werden entweder in heisses Wasser getaucht oder in Oefen erhitzt, um dann längere Zeit an der Sonne, sorgfältig bedeckt, getrocknet zu werden. Nach dreimonatlicher Behandlung werden die Schoten nach ihrer Länge und Qualität sortirt und für den Export in Zinnkisten verpackt [1]).

Die *Culturgebiete der Vanille auf Tahiti* sind sehr begrenzt, so liefert Papara fast die Hälfte der an den Markt gelangenden Waare. Die Eingeborenen befolgen eine sehr einfache Culturmethode. Die Stecklinge werden möglichst in den Schatten der Bäume gepflanzt und dann wird Sorge getragen, dass die Pflanzen sich am Baume ranken. Nach einem Jahre beginnt die Blüthezeit und damit ist der Zeitpunct der Inoculation gekommen, welche letztere von Frauen und Kindern mit grosser Sorgfalt ausgeführt wird. Sechs bis neun Monate nach der Inoculation beginnt das Sammeln der Früchte. Die Zubereitung der Früchte besteht darin, dass man dieselben abwechselnd in Tücher schlägt, bezw. auf Matten an der Sonne liegen lässt, und zwar in Perioden von 3—4 Tagen, bis sie vollständig trocken geworden sind. Da die plötzlich eintretenden Regenschauer den Werth der Vanille herabsetzen, so haben einige Pflanzer versucht, die Früchte in Kästen mit Glasdeckel der Sonne auszusetzen. Namentlich in Temanura wird dies, sowie die Cultur der Vanille überhaupt mit grosser Sorgfalt und unter Benutzung aller modernen Hülfsmittel ausgeführt. Die Tahiti-Vanille ist geringwerthiger als diejenige von Mexiko, Bourbon oder Mauritius, und dieser Ausfall wird durch die Sorglosigkeit, mit welcher Eingeborene und Europäer dieselbe trocknen und für den Export vorbereiten, nicht gebessert. Der Export ist in den letzten zehn Jahren allmählich angewachsen und geht hauptsächlich nach den Vereinigten Staaten. Kleinere Mengen werden von Zeit zu Zeit nach Frankreich oder England gesandt.

James C. White [3]) berichtet über *Vergiftungen durch Vanille.* Bei den Arbeitern, welche mit der Zurichtung der Vanille beschäftigt sind, entsteht nicht selten an Händen und Gesicht eine entzündliche Hautaffection; diese kann zweierlei Ursprunges sein. Einmal soll ein kleines Insekt, das häufig in der Vanille angetroffen wird, diese Entzündung hervorrufen. Es dürfte dies indessen sehr unwahrscheinlich sein, da die Hautkrankheit viel zu heftig auftritt und auch nicht die Erscheinungen darbietet, welche man sonst bei den durch Insekten verursachten Hautkrankheiten beobachtet hat. Sie scheint auch nur von den geringeren Handelssorten auszugehen, und daher dürfte die zweite Annahme eher zutreffen, dass nämlich die Entzündung durch

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1230, 583. 2) ebenda 1894, No. 1247, 962. 3) Boston Med. and Surg. Journ. durch Pharm. Journ. and Trans. 1894, No. 1229, 565.

Cardol hervorgebracht wird, da die schwarze Farbe der geringeren Sorten nicht selten durch das Oel der Samen von Anacardium occidentale (Cardol) hergestellt wird.

Palmae.

Araucaria brasiliana, A. Rich. Lamb. Ueber diese Palme macht Th. Peckolt[1]) gelegentlich der Besprechung brasilianischer Nutz- und Heilpflanzen folgende Mittheilungen: Der männliche Blüthenzapfen liefert 0,58 % farbloses, ätherisches Oel von brennend scharfem Geschmack und Geruch, ähnlich einer Mischung von Thymian- und Wachholderöl. Getrocknete Zapfen enthalten 1,948 % eines hellbraunen, transparenten, schwach wachholderähnlich riechenden Harzes von Terpenthin-Consistenz. Das Decoct wird als Hustenmittel angewendet. Der Zapfen besitzt bei der Fruchtreife die Grösse eines Kindskopfes und enthält 600 bis 800 Samen, von welchen 50 bis 60 % kernlos sind. Die Samen haben die doppelte Grösse einer Mandel mit Schale. Die äussere Hülle besteht aus einer bastartigen, kastanienbraunen Schale, unter derselben ist eine lederartige, mattbraune Hülle. Der Kern ist mit einer zarten rothbraunen Epidermis bekleidet und ist, davon befreit, glänzend gelblich-weiss, von kastanienartigem Geschmack. Die frischen Samen enthalten 43,25 Wasser, 1,189 fettes Oel, 31,61 Stärkemehl, 2,0 Zucker, 2,347 Albuminoide, 6,297 Extract, 1,73 % Asche. Die Spindel des Fruchtzapfens ist dicht belegt mit einer bräunlichen, klebrigen Masse von der Consistenz eines Extractes, welches sich leicht abschaben lässt, geruchlos ist und einen schleimigen eigenthümlichen Geschmack besitzt. Diese vom Volke gomma de Pinhaõ genannte Masse ist ein beliebtes Hustenmittel und enthält 69,544 Wasser, 0,343 Weichharz, 1,353 braune Harzsäure, 10,44 Pflanzensäure, 0,571 % Asche. In den trockenen Monaten fliesst bei Verwundungen aus den älteren Stämmen eine wasserklare, balsamische Flüssigkeit aus, welche in kurzer Zeit erhärtet. Es ist dies ein Gummiharz, welches unregelmässig geformte, tropfenförmige Stücke oder Stäbe bildet; sie sind aussen mattweiss, auch bis dunkelbraun, im Bruche glatt wachsartig; von angenehmem, balsamischem, schwach terpenthinartigem Geruch und aromatischem, harzartigem, beissendem Geschmack. Es enthält 10,46 Wasser, 6,43 ätherisches Oel, 3,113 Weichharz, 1,74 Curiharzsäure, 3,447 Pinonharzsäure, 8,2 krystallisirte Araucarsäure, 8,7 zuckerhaltige Stoffe, 53 Gummi, Pflanzenschleim und 4,9 % Asche. Eine Emulsion des Gummiharzes von 4 g mit 120 g Wasser, Eigelb und Zucker wird bei chronischem Bronchialkatarrh, dreimal täglich ein Esslöffel voll gebraucht. — Die zweite in Brasilien vorkommende Araucarie ist Podocarpus Lamberti Klotzsch, ein grosser kräftiger Baum mit lanzettlich-linealischen zugespitzten Blättern. Derselbe liefert

---

1) Pharm. Rundsch. New-York 1893, 133.

ein vorzüglich dauerhaftes, röthlich gelbes Holz zu Schiffsbauten, Häuserbauten und Tischlerarbeiten.

Th. Osenbrüg [1]) berichtet über die *Entwickelung des Samens der Areca Catechu L. und die Bedeutung der Ruminationen.* Der Verf. hat sich auf Veranlassung von A. Meyer die Aufgabe gestellt, die Entwickelungsgeschichte der echten Ruminationen an der Hand der Arecanuss zu untersuchen, sowie die biologische Bedeutung der Ruminationen aufzuklären. Die Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Allgemeine Beschreibung der Arecapalme; 2. Morphologie und Anatomie des Blüthenstandes, der Blüthen, der Frucht und des Samens; 3. Entwickelung der Ruminationen des Arecasamens; 4. die Ruminationen des Arecasamens im Vergleiche mit denen anderer Samen. Ablagerung der Schutzstoffe des Arecasamens und Vergleich der Chemie anderer Ruminationen mit der Chemie der Ruminationen des Arecasamens. Die Embryonen des Arecasamens und anderer Palmensamen. Das wirksame Alkaloïd der Arecasamen ist das Arekolin. Dasselbe findet sich nicht in dem Endosperm, sondern nur in den Ausstülpungen. Der Nachweis des Arekolins gelang am besten mit Kaliumwismuthjodid, welches mit den Arekolinsalzen einen aus mikroskopisch kleinen Krystallen bestehenden granatrothen Niederschlag giebt. 0,5 g des Endosperms bezw. der Ruminationsstücke wurden mit 2,0 Essigsäure und 10,0 Wasser zwei Tage bei einer Temperatur von 20—25° C. stehen gelassen. Im Filtrat der ersten Maceration entstand nur eine gelbe Färbung, in demjenigen der anderen der granatrothe Niederschlag. Ausser den Alkaloïden befindet sich in den Ausstülpungen noch Gerbstoff in so beträchtlicher Menge, dass die Benutzung der Samen zum Gerben und Färben vorgeschlagen worden ist. Das Vorkommen der Raphiden im Embryo, sowie dasjenige der Ruminationen, welche das giftig wirkende Arekolin und grosse Mengen Gerbstoff enthalten, führt den Verfasser zu der Ansicht, dass die Ruminationen Schutzvorrichtungen darstellen, welche das Endosperm vor den Angriffen kleiner Thiere bewahren soll. In Beziehung dazu ist auch bei allen diesen Samen die Fruchtschale weniger hart ausgebildet. Der Schutz, welchen diese dichten Ruminationen gewähren, würde aber noch unvollkommen sein, wenn das junge Pflänzchen nicht selbst auch beim Austreten aus dem Samen mit Schutzvorrichtungen versehen wäre. Diese bestehen in den Raphiden und den Gerbstoff enthaltenden Secretzellen, deren fast ausschliessliches Vorkommen an der Basis der Embryonen hierdurch eine Erklärung findet.

Papaveraceae.

Papaver somniferum. Bezüglich des *Stickstoffs in den Mohnkapseln* hat Clautrian [2]) die Frage, ob die in den Mohnkapseln während der Reife verschwindenden Alkaloïde zur Bildung der

1) Dissertation 1894. 2) Chem. Ztg. Repert. 1894, 236.

Proteïnstoffe verwendet werden, einer experimentellen Prüfung unterzogen. Es wurde von gleich nach dem Verblühen abgeschnittenen Mohnkapseln theils direct der in Form von Proteïnstoffen, Nitraten und Alkaloïden vorhandene Stickstoff bestimmt, theils wurden die Mohnkapseln in destillirtes Wasser gestellt und erst nach der Reife in gleicher Weise geprüft. Bei diesen Bestimmungen ergab sich, dass die Alkaloïde nicht als Bildungsmittel für die Proteïnstoffe angesehen werden können, dass vielmehr der organisch gebundene Stickstoff gegen Ende der Vegetationsperiode eine Abnahme zeigt. Das Verbleiben dieses Stickstoffs wird der Verf. durch weitere Untersuchungen festzustellen versuchen.

Ueber die *Untersuchung seltener Opiumsorten* berichtete E. Dieterich[1]). Bei den bisherigen Opiumuntersuchungen hat man sich in der Regel auf die Bestimmung des Morphins beschränkt; in der Litteratur findet man neben dem Morphin höchstens einmal das Codeïn erwähnt. Die stiefmütterlichste Behandlung erfährt aber, einige in Helfenberg gemachte und veröffentlichte Untersuchungen ausgenommen, das Narkotin. Obwohl dasselbe bis jetzt eine Verwendung noch nicht gefunden hat, schien es vom wissenschaftlichen Gesichtspuncte aus doch nicht uninteressant, neben dem Morphin versuchsweise auch die vorhandene Narkotinmenge, einschl. Papaverin, kennen zu lernen. Eine Trennung des Papaverins vom Narkotin musste unterbleiben, weil die vorliegenden Mengen des ersteren zu klein waren, um zuverlässige Zahlen daraus festzustellen. Eine Methode dazu war nicht vorhanden und musste erst ausgearbeitet werden. Da die Wiener pharmakognostische Sammlung, der das untersuchte Material der Hauptsache nach entstammt, auch künstliche Opiumsorten enthielt, so wurden weiter auch das Vorhandensein von Mekonsäure, ferner Feuchtigkeitsverlust, wasserunlösliche Theile, Asche festgestellt und schliesslich noch die mikroskopischen Untersuchungen vorgenommen. Das von jeder Opiumsorte vorhandene Material war nicht hinreichend, um die Bestimmungen von Morphin und Narkotin getrennt, d. h. mit je einer Partie Opium vorzunehmen; es musste deshalb Morphin und Narkotin, bezw. Papaverin aus ein und derselben Lösung ausgeschieden werden. Auch war dabei zu berücksichtigen, dass Narkotin theils als Salz, theils frei im Opium enthalten ist. Nach einer Reihe von mit Smyrnaopium ausgeführten Versuchen wurde folgender Untersuchungsgang festgestellt: Verlust bei 100° C. und Asche (Glührückstand). 1 g Opium wurde in einem Platinschälchen bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und der Trockenrückstand verascht. Morphin, Narkotin (Papaverin u. s. w.) und in Wasser unlösliche Bestandtheile.

1) Vortr. auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894; Auszüge in Pharm. Ztg. 1894, 678. Apoth.-Ztg. 1894, 761. Die Tabelle der Untersuchungsresultate ist in der Pharm. Centralhalle 1894, 584 veröffentlicht.

6,0 gepulvertes Opium reibt man mit 6 g Wasser an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf **60 g** Gesammtgewicht. Man lässt unter öfterem Umschütteln 1/4 Stunde lang stehen und filtrirt dann durch ein glattes, gewogenes Filter von 10 cm Durchmesser. **44 g** des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit (10 %) und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtrirt sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. **40,15 g** dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig. Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig und so weit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit 5 g essigäthergesättigtem Wasser nach. Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100° C., bringt den Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort. Die Reste der Filtrate, den abgegossenen Essigäther und das Waschwasser des Morphins vereinigt man und stellt die Mischung zurück. Das Filter mit dem Narkotinniederschlage behandelt man mit verdünnter Salzsäure und vereinigt die Lösung mit der vorstehenden Mischung. Die auf dem gewogenen Filter gesammelten unlöslichen Bestandtheile wäscht man mit kaltem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser fast farblos abläuft. Das Filtrat stellt man zurück. Den unlöslichen Rückstand trocknet man bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht. Die in Wasser unlöslichen Theile, nachdem ihr Gewicht festgestellt ist, bringt man mit dem Filter in ein kleines Becherglas, behandelt sie mit verdünnter Salzsäure, giebt sie wieder auf ein Filter und wäscht das in der verdünnten Salzsäure Unlösliche mit Wasser so lange aus, bis die Flüssigkeit fast farblos abläuft. Alle Waschwässer und Filtrate vereinigt man und dampft sie in einer Porzellanschaale bis fast zur Trockne ein. Die freie Säure sättigt man beim Eindampfen mit Ammoniak. Den Rückstand löst man möglichst vollständig in etwa der doppelten Gewichtsmenge ganz verdünnter Salzsäure und verreibt dann die Lösung mit so viel reinem Calciumoxyd (CaO aus Marmor), dass das Ganze eine krümlige Masse bildet. Die letztere bringt man in einen Barthel'schen Extractionsapparat und extrahirt 2 Stunden mit Aether. Den fast farblosen ätherischen Auszug lässt man in einem gewogenen Kölbchen verdunsten, trocknet den

Rückstand kurze Zeit bei 100° C. und wiegt nach dem Erkalten. Der Rückstand ist als Narkotin in den Tabellen aufgeführt. — Mekonsäure. 1 Tropfen mit Salzsäure angesäuerten verdünnten Opiumauszug bringt man in einem Porzellanschälchen mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zusammen. War Mekonsäure zugegen, so färbt sich die Mischung roth. — Mikroskopischer Befund. Ein wenig Opium verreibt man möglichst fein mit wenig Wasser und betrachtet es zunächst bei 330facher und dann bei 800facher Vergrösserung, nöthigenfalls unter Zusatz von Jodtinctur. — Bemerkungen zu den Methoden. Die Morphinbestimmungsmethode ist die Helfenberger mit unwesentlichen Aenderungen. Statt die 6 g Opium mit Wasser auf ein Gesammtgewicht von 54 g zu bringen, wird hier auf 60 g aufgefüllt und von den Filtraten dann entsprechend mehr genommen. Die betreffenden Zahlen sind durch fetten Druck hervorgehoben. Diese Aenderung war nothwendig, weil sich unter den Mustern eine ganze Anzahl anormale Opiumsorten befanden, welche im anderen Falle nicht die genügende Menge Filtrat ergeben hätten. Für die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der Methode ist die Aenderung ohne jede Bedeutung. Man hat nur, falls man für das in Lösung bleibende Morphin eine Correctur anbringen will, statt 0,5 % etwa 0,55 % der Morphinausbeute hinzuzurechnen. Eine andere Aenderung ist die, den unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter zu sammeln. Dieselbe ist durch die weitere Untersuchung bedingt, für die Morphinbestimmung aber ohne Bedeutung. Bei der Helfenberger Morphinbestimmungsmethode ist ein Gehalt von 60 % löslichen Bestandtheilen im Opium angenommen. Es entspricht dies nicht ganz den thatsächlichen Verhältnissen. Meist ist der Procentgehalt an löslichen Bestandtheilen etwas höher, wenn man das Wasser mit zu den löslichen Theilen rechnet. Nimmt man dagegen als „lösliche Theile" nur das an, was vom Opium übrig bleibt, wenn man den Verlust bei 100° C. und den bei 100° C. getrockneten Rückstand abzieht, so ist der Procentgehalt an löslichen Bestandtheilen meist geringer als 60. Diese Differenzen haben aber auf die Morphinausbeute nur einen geringen Einfluss. — Narkotin-(Papaverin-, Thebaïn-)Bestimmung. Wenn man Morphin in möglichst wenig verdünnter Salzsäure löst und die Lösung mit Calciumoxyd zu einem krümligen Pulver verreibt, so lässt sich der Mischung mit Aether kein Morphin entziehen. Behandelt man dagegen ein Gemisch von Morphin und Narkotin oder von Morphin, Papaverin, Narkotin und Thebaïn in der angegebenen Weise, so geht das Narkotin u. s. w. in Lösung, während das Morphin zurückgehalten wird. Diesbezüglich wurden folgende Versuche angestellt: 1. 1 g Morphin wurde in der vorstehenden Weise behandelt. Der Rückstand des Auszuges wog 3 mg. Morphin konnte in demselben nicht nachgewiesen werden. 2. 0,2 g Morphin und 0,5 g Narkotin lieferten, ebenso behandelt, einen ätherischen Auszug, welcher 0,501 g Rückstand ergab. 3. 0,5 g Narkotin, 0,3 g Morphin,

0,05 g Papaverin und 0,01 g Thebaïn lieferten 0,5565 g. Beim zweiten Versuch wurde also fast genau die angewendete Menge Narkotin und beim dritten die Summe des Narkotins, Papaverins und Thebaïns wieder erhalten. Auf diese Versuche stützt sich unsere oben angegebene Narkotin- (Papaverin- u. s. w.) Bestimmungsmethode. —

Ueber die *Geschichte der deutschen und österreichischen Opiumgewinnung* hat Dieterich folgende Notizen gesammelt: Bereits im Jahre 1868 berichtet einerseits Harz über Opium, welches auf Anregung von Karsten in der Nähe von Berlin gewonnen worden sei und nach Karsten 10 % Morphin enthalten habe. Andererseits meldet Desaga in Neubreisach günstige Erfolge, welche er mit Opiumsammeln neben der Gewinnung von Samen bezw. Oel erzielt habe. Durch Desaga angeregt, setzte Carl Jobst in Stuttgart 1869 die Versuche fort und kommt zu der Ansicht, dass für die Opiumgewinnung der Schwerpunct einerseits in der Wahl der Mohnvarietät und andererseits im richtigen Zeitpunct für das Anritzen der Mohnköpfe liege. Besondere Verdienste um die Opiumgewinnung hat sich dann Julius Jobst erworben. Um die kleinasiatischen Culturen kennen zu lernen, machte er eine Studienreise dahin, brachte eine Partie Samen des berühmten Boghaditsch-Mohns von dort zurück und vertheilte diese in seiner Heimath zu Culturversuchen. Er forderte dabei auch zur Opiumgewinnung aus heimischem Mohn auf und berichtete bereits in demselben Jahre, dass sich zufolge der verschiedenen Anregungen auf der schwäbischen Industrieausstellung in Ulm sechs durch verschiedene Producenten in Württemberg gewonnene Opiumsorten und eine ähnliche Zahl auf dem ebenfalls 1871 in Cannstatt abgehaltenen landwirthschaftlichen Feste befanden, ferner dass seinem Hause (Fr. Jobst) aus verschiedenen Theilen des Landes grössere und kleinere Mengen Opium angeboten und zugesandt worden seien. Die Qualität der Waare sei durchgehends vorzüglich gewesen mit einem Morphingehalt von 13 bis 15 %. Jobst stellte, was als charakteristisch erwähnt zu werden verdient, auch zwei Verfälschungen mit Süssholzsaft fest. Ein Unterschied im Morphingehalte zwischen dem aus heimischem und Boghaditsch-Mohn gewonnenen Opium konnte nicht bemerkt werden; dagegen wurde das raschere Wachsthum des kleinasiatischen Mohns und ferner gerühmt, dass die Pflanze weniger hoch und dadurch den Unbilden der Winde minder ausgesetzt sei, wie der heimische Mohn. Schliesslich stimmen die von den Producenten gegebenen Berichte darin überein, dass infolge der hohen Löhne die Opiumgewinnung bei uns nicht gewinnbringend sein könne. Ferner sei hier noch der in Schlesien bei Saarau und Bohrau gemachten Versuche gedacht. Die letzte Notiz über Opiumgewinnung in Deutschland und Oesterreich fand sich im Württembergischen Wochenblatt für Forst- und Landwirthschaft vom Jahre 1873. Danach soll auf der Wiener Weltausstellung württembergisches Opium mit 12 bis 15, schlesisches mit 9 bis 10 und böhmisches (Schwarzenberg'scher

Pavillon) mit 13 % Morphin vertreten gewesen sein. Nach dem Jahre 1873 konnte Dieterich nirgends mehr in der Litteratur Angaben über heimische Opiumcultur finden, so dass das Aufgeben weiterer Versuche wohl anzunehmen ist. Wenn auch diese Berichte in Bezug auf die Rentabilität nicht grade ermuthigen, so verdient doch der theilweise hohe Gehalt an Morphin Beachtung. So viel scheint festzustehen, dass Klima und Bodenbeschaffenheit in Deutschland und Oesterreich für die Opiumgewinnung vorhanden sind, und andererseits, dass sich unsere Lohnverhältnisse für diese Industrie nicht eignen. Es fragt sich aber, ob der Morphingehalt durch eine entsprechende Bodencultur nicht erhöht und damit der Mohnbau mit Opiumgewinnung doch noch lohnend gemacht werden kann. Ein sehr geeignetes Versuchsfeld dazu scheinen die Berliner Rieselfelder, auf welche Verf. zum beregten Zweck die Aufmerksamkeit lenken möchte, zu sein. Dieterich hat selbst mit Culturversuchen begonnen und hofft dieselben, wenn auch noch nicht in nächster Zeit, so doch später zu einem sicherlich interessanten Abschluss zu bringen.

Ueber die *Methoden der Morphinbestimmung;* von G. Schacherl [1]). Während die Pharmacopoea austriaca VII. Flückiger's Methode der Bestimmung des Morphins mit einigen kleinen Modificationen, die aber nicht als Verbesserungen bezeichnet werden können, aufgenommen hat, entschied man sich bei der Abfassung der III. Auflage des Arzneibuches für das Deutsche Reich für die Helfenberger Methode. Letzterer wird bekanntlich nachgerühmt, dass dieselbe übereinstimmendere Resultate als Flückiger's Methode gebe und weniger Cautelen erfordere. Bei der Methode von Flückiger kommt es wesentlich darauf an, dass nach dem Zusatz von Ammoniak tüchtig geschüttelt werde, da sonst eine nur unvollständige Abscheidung des Morphins stattfindet. Stellt man vergleichende Versuche nach den beiden genannten Methoden an, so findet man, dass die Resultate wesentlich von einander abweichen und zwar sind die Zahlen, die nach der Helfenberger Methode erhalten werden, beträchtlich höher. Da Morphin in den zur Anwendung gelangenden Flüssigkeiten schwer löslich ist, so kann die grosse Differenz nicht allein hierin, beziehungsweise in dem von Flückiger zugefügten Alkohol begründet sein, sondern muss noch anderweitige Ursachen haben. In der That zeigt sich, dass das nach der Helfenberger Methode abgeschiedene Morphin beträchtlich stärker gefärbt ist, demselben also grössere Mengen von Extractivstoffen anhaften. Noch schärfer tritt der Unterschied hervor, wenn man das Morphin in gleichen Mengen verdünnter Säure löst. Die Helfenberger Methode giebt hierbei eine dunkelgefärbte Lösung, während die Flückiger'sche Methode eine hellgelbe Lösung giebt. Wurde das Morphin in einer gemessenen Menge Zehntelnormal-Salzsäure gelöst (z. B. in 20 cc), so lässt

1) Vortr. auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894; Apoth. Ztg. 1894, 761; Pharm. Centralh. 1894, 571; Pharm. Ztg. 1894, 687.

sich durch Rücktitriren mit Zehntelnormal-Natronlauge unter Anwendung von Cochenilletinctur als Indicator die wirkliche Morphinmenge bestimmen. Diese Titration gelingt leicht bei der Flückiger'schen Methode, hingegen erfordert dieselbe einige Uebung bei der Helfenberger Methode, da die Extractivstoffe die Erkennung des Endes der Reaction erschweren. Die Differenzen zwischen dem direct gewogenen Morphin und dem durch Titration bestimmten sind bei letzterer Methode weit grösser als bei ersterer und die Behauptung, dass das Morphin der Helfenberger Methode fast ebenso rein sei, als das der Flückiger'schen, ist als eine optimistische zu betrachten. Weiter wurde durch Versuche festgestellt, dass sich durch Verminderung des Alkoholzusatzes ein günstigeres Resultat bei der Morphinbestimmung ergiebt, ohne dass erheblichere Mengen von Extractivstoffen mitgerissen werden. Aus dem Zahlenmateriale der Versuche seien folgende angeführt:

A. Smyrnaopium des Handels.

Versuch ausgeführt nach	Gewogenes Morphin g	%	Durch Titriren bestimmt g	%
Pharmacopoea austriaca ed VII.	0,4303	10,75	0,4252	10,63
do.	0,4106	10,26	0,4018	10,04
Flückiger unter Anwendung von nur 5 g Alkohol	0,4349	10,87	0,4152	10,38
do.	4,4387	10,96	0,4275	10,68
Arzneibuch für das Deutsche Reich . . .	0,4962	12,40	0,4717	11,79
do.	0,4915	12,28	0,4602	11,50

B. Opium durch Benzin entharzt.

Versuch ausgeführt nach	Gewogenes Morphin g	%	Durch Titriren bestimmt g	%
Pharmacopoea austriaca ed. VII	0,4335	10,83	0,4178	10,44
Flückiger unter Anwendung von nur 5 g Alkohol	0,4665	11,66	0,4531	11,32
Arzneibuch für das Deutsche Reich . . .	0,5175	12,93	0,4731	11,82

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich: I. Das Morphin der Flückiger'schen Methode ist unbedingt reiner als das der Helfenberger Methode in der Ausführung des Arzneibuches für das Deutsche Reich. II. Die Resultate der Morphinbestimmung nach Flückiger sind zu niedrig; durch Verminderung des Alkohol-

zusatzes lassen sich dieselben erhöhen, ohne dass das Morphin erheblich unreiner ausfällt. III. Die Resultate der Bestimmung nach der Helfenberger Methode fallen beträchtlich zu hoch aus, wenn man sich auf die directe Wägung des Morphins beschränkt. Der richtige Werth muss durch Kontroltitration ermittelt werden.

E. Dieterich bemerkt hierzu, dass das nach Flückiger gewonnene Opium durchschnittlich 6 % Narkotin (auf 100 Morphin) enthalte und dass die Morphinwerthe unter sich bis 3 % schwankten, ferner blieben ca. 2 % überhaupt unberücksichtigt. Er hält dem entgegen, dass das Morphin des Helfenberger Verfahrens nur 1 % Narkotin enthalte und dass die Schwankungen in diesen Morphinwerthen nur 0,3 % betrügen. Das Grundprincip des Helfenberger Verfahrens, den grössten Theil des Narkotins vor Ausscheidung des Morphins aus dem Opiumauszug zu entfernen sei auch von Flückiger als richtig anerkannt worden, denn er lasse bei seiner später verbesserten Methode das Narkotin ebenfalls entfernen, aber durch vorheriges Ausziehen des Opiums mit Chloroform. Er macht dagegen den Fehler, den Weingeistzusatz beizubehalten, — und daran sei seine Methode abermals gescheitert. Ueber die Einwirkung der Schüttelbewegung habe er (Dieterich) schon vor 8 Jahren berichtet. Jene Studien hätten zur späteren Abkürzung des Helfenberger Verfahrens, wie es heute in der neuen schweizerischen Pharmakopöe enthalten sei, geführt. Eine Verringerung der Weingeistmenge sei eine schon vor 10 Jahren von Geissler abgethane Sache. Für den Vorwurf, das nach der Helfenberger Methode gewonnene Morphin enthalte Extractivstoffe, sei Schacherl den Beweis schuldig geblieben; wenn sie wirklich vorhanden waren, so hätte sie letzterer mit Wasser ausziehen und beziffern müssen. Dieterich kann die Titration des Morphins, weil sie nach seinen bisherigen Erfahrungen keine übereinstimmenden Werthe liefere, als ein Criterium für das Helfenberger Verfahren vorläufig nicht anerkennen und stellt folgende Gegenthesen auf: 1. Das nach Flückiger gewonnene Morphin enthält durchschnittlich 6 % Narkotin und ist daher unreiner, wie das nach dem Helfenberger Verfahren erhaltene. II. Eine Verringerung des Alhohols beim Flückiger'schen Verfahren hat eine stärkere Verunreinigung des Morphins im Gefolge, ohne die Schwankungen in den Werthen zu beseitigen. III. Die Titration ist, so lange Schacherl keine grössere Reihe von Zahlen beizubringen vermöge, als Criterium nicht anzuerkennen.

Für die *Opiumprüfung* empfiehlt D. B. Dott[1]) folgende Methode: 10 g gepulvertes Opium werden mit 25 cc Wasser digerirt, dann mit einer Lösung von 1,8 g Chlorbaryum in ungefähr 12 cc Wasser versetzt, die Lösung auf 50 cc aufgefüllt, gemischt und filtrirt. 25 cc werden hierauf mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass das Baryum vollständig gefällt wird. Zu der filtrirten Lösung giebt man ungefähr 50 cc Ammoniak, neutrali-

1) Pharm. Journal and Transactions 1894, No. 1241, 847.

sirt die freie Säure, concentrirt die Lösung auf 6 bis 7 cc und lässt erkalten. Hierauf giebt man 1 cc Weingeist und 1 cc Aether zu und alsdann Ammoniak in leichtem Ueberschuss. Das Ammoniak ist nach und nach beizufügen und zwar so lange, bis sich kein Niederschlag mehr bildet und die ganze Masse etwas nach Ammoniak riecht. Nach drei Stunden wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gewaschen, getrocknet und hierauf mit Benzin oder Chloroform ausgewaschen, aufs neue getrocknet und gewogen. Hierauf titrirt man ihn mit n/10 Salzsäure bis zur Neutralisation des Morphiums. 1 cc n/10 Säure entspricht 0,0303 g Morphiumhydrat, $C_{17}H_{19}NO_3H_2O$. Der durch Baryumchlorid erhaltene Niederschlag ballt weniger massig zusammen, als der durch Calcium erhaltene. Das Baryumchlorid präcipitirt nicht nur die Mekonsäure, sondern auch eine grosse Menge von Harz und anderen Unreinigkeiten, die sonst mit dem Morphiumniederschlag mitgerissen werden. Der Verfasser erhielt nach der geschilderten Methode bei verschiedenen Controllprüfungen übereinstimmende Resultate.

Ueber den *Morphin-Gehalt des Extr. capit. papav.* berichten H. Paul und J. Cownley [1]). Bei Gelegenheit einer Reihe Untersuchungen von Extr. capit. pap. wurden Verf. durch die grossen Verschiedenheiten hinsichtlich des Morphingehaltes überrascht. In 5 Mustern wurden 0,72, 1,34, 1,61, 0,77 und 1,14 % gefunden. Ein nach der Brit. Pharm. bereitetes Extract enthielt 1,34 % und die von den Samen befreiten Kapseln 0,28 % unter der Voraussetzung, dass die Gesammtmenge des Alkaloïdes durch Behandlung mit Wasser ausgezogen wird. E. Merck hatte früher 0,12, E. Dieterich 0,086—0,16 % Morphin in den Kapseln gefunden, was annähernd mit dem Gehalt von dreien der untersuchten Extracte übereinstimmen würde. Es ergiebt sich aus den Untersuchungen, dass der Gehalt an Morphin im Sirup. Papaver. je nach dem Gehalt der verwendeten Kapseln, in einem Falle doppelt so hoch sein kann, als in einem anderen.

Bei der *Opiumgewinnung in Persien* machen sich die bösen Folgen des Raubbaues in deutlichem Maasse bemerkbar. Da derselbe Boden seit langen Jahren stets wieder mit Mohn bestellt wird, ist der Ertrag ungefähr um die Hälfte heruntergegangen. Grosse Quantitäten liefert Burugird, doch ist das dortige Opium nicht zum Export geeignet, da es sehr morphinarm ist. Durchschnittlich enthält es nur 7½ bis 8 %. Man verwendet es vielfach zum Einkneten in solches Opium, das mehr als die nothwendigen 10—11½ % Morphium enthält [2]).

Nach einem später veröffentlichten Consularbericht hat sich im *persischen Opiumhandel* infolge der gesunkenen Opiumpreise in China und in Europa und durch schlechte Witterungsverhältnisse ein sehr starker Rückgang eingestellt, und wenn früher in einem

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1127, 521.
2) durch Pharm. Ztg. 1894, 813.

guten Jahre 1500 Kisten mit ca. 75 kg Opium und durchschnittlich 1000 bis 1200 Kisten als Ernteertrag in Yezd (Khorasan und Tabbas eingerechnet, woher das Rohmaterial zur Verarbeitung nach Yezd geschickt wird), angesehen werden konnte, stellt sich die Production jetzt auf weniger als 500. Das Opiumrauchen ist in Yezd sehr verbreitet, wozu das bekannte „Stangenopium" aus Persien benutzt wird [1]).

Nach dem Consularbericht [2]) ist die *Opiumgewinnung in China* nicht bedeutend und der Niedergang des Consums von indischem Opium im letzten Jahre nur auf die Nothstände im Reiche der Mitte infolge der schlechten Theeernte zurückzuführen. Im Districte Ki-Schui wird auf einem Areal von acht Quadratmeilen Mohnbau stark betrieben, doch beträgt die Opiumproduction in einem guten Jahre nur 90000 Pfund. In anderen Gegenden deckt die Ernte höchstens den eigenen Bedarf.

Der *Consum von Opium in Indien* ist viel grösser, als im allgemeinen angenommen wird, und ebenso hat auch die Gewinnung des Opiums eine gewaltige Ausdehnung angenommen. Namentlich ist es die Präsidentschaft Bengalen, welche den Hauptertrag liefert. 600000 Acres Landes sind hier unter der Mohncultur. Die Form, in der das Opium von den verschiedenen Volksklassen gewonnen wird, ist sehr mannigfaltig. Am allgemeinsten ist es als reines Opium, welches in Form von ca. 4 g schweren Würfeln verkauft wird. Diese werden zwischen den Fingern zu Pillen von 6 cg gerollt und davon täglich 6—24 geschluckt oder gekaut. Eine weitere Form ist Kusambah, eine Lösung von Opium oder eine Opiumtinctur in Wasser oder Rosenwasser. Wohlhabende Leute kochen die Kusambah mit Milch und schöpfen den Rahm ab, um denselben dann als beliebtes Genussmittel zu verwenden. Eine spirituöse Tinctur oder eine andere flüssige Form wird nicht bereitet. Das zum Rauchen verwendete Opium ist ein unreines Extract, welches unter dem Namen Chundoo in den Handel kommt. Die schlechtesten Sorten werden Mudat genannt und hauptsächlich von der niedrigsten Klasse der Mahomedaner und Hindus verbraucht. Die Chinesen kochen die rohe Droge in grossen Pfannen und dampfen bis zur gewünschten Consistenz ein. Das was hierbei anbrennt, bildet nachher die billigen Sorten. Verf. bezeichnet es als einen grossen Uebelstand, dass man die gefährlichsten Genussmittel, wie Opium in allen Formen, indischen Hanf als Ganga oder Sidhi etc. in den indischen Bazaren mit so grosser Leichtigkeit erhalten kann [3]).

Papayaceae.

Ueber *gewisse active Principien der Papayaceen;* von Leon Guignard [4]). Bei Carica Papaya L. lässt sich in der Wurzel

1) durch Pharm. Ztg. 1895, 101. 2) ebenda 1894, 448.
3) British and Colonial Druggist, 1894, Vol. 25, No. 9, 221. 4) L'Union pharm. 1894, 202.

mit Leichtigkeit die Anwesenheit eines löslichen Fermentes, welches die Eigenschaften des Myrosins besitzt, und ferner ein Glykosid, analog dem Kaliummyronat feststellen. Einige Gramm der Wurzel genügen, um bei der Destillation eine allylhaltige Flüssigkeit zu liefern. Dasselbe ist in der Zelle ebenfalls nicht fertig vorhanden, sondern entsteht erst beim Zerreiben oder Zerschneiden der Gewebe. Bei Carica Papaya finden sich diese beiden Principien hauptsächlich in der Wurzel, weniger im Stamm. Die Blätter enthalten wenig Glykosid, dagegen sind sie reich an Ferment. Aus der Wurzel von Carica condinamarcensis Hook. f. und Vasconcella quercifolia St. Hil. lässt sich viel weniger der Allylverbindung darstellen, so dass zur Ausführung der Reaction bei der ersteren 30, bei der anderen 500 g erforderlich sind. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass das Glykosid in geringerer Menge vorhanden ist. Das Papaïn und Carpaïn haben übrigens mit diesen Körpern nichts gemein. Die an Ferment armen Organe sind reich an Milchsaft (Stamm von Vasconcellea), ausserdem hat der Verf. festgestellt, dass weder der frische, noch der trockene Milchsaft, noch das Papaïn auf das Myronat zersetzend einwirkt. Das Ferment ist auch nicht in den Milchröhren enthalten, sondern in gewissen Parenchymzellen. Die Papayasamen sind mit Bezug auf den Sitz des Myrosins eine interressante Analogie zu den Cruciferensamen. Auch hier findet sich der grösste Theil desselben in der äusseren, nicht sklerisirten Schicht des Samentegumentes, welche wie ein Sack die unteren Gewebe bedeckt. In dem Embryo findet man wenig Ferment begleitet von dem Glykosid. Das Endosperm enthält stets Glykosid, aber kein Ferment.

Papilionaceae.

Abrus precatorius. Die Wurzel dieser Pflanze wird als indisches Süssholz in den Bazaren feilgehalten und ist als einheimisches Ersatzmittel für Radix Liquiritiae in die Indische Pharmakopoe eingeführt worden, indessen stimmen alle Autoren darin überein, dass dieselbe nicht den geringsten süssen Geschmack besitzt. Die Wurzel ist, wie Dav. Hooper [1]) mittheilt, sehr hart und holzig und wenig verzweigt. Die grösseren Stücke haben $^1/_2$ Zoll Durchmesser, laufen gleichmässig spitz zu und sind sehr brüchig. Die Rindenschicht ist sehr dünn, das Holz ist gelblich weiss. Nur die Wurzelrinde hat einen etwas unangenehmen Geschmack. Irgend welche Süssigkeit besitzt die Rohdroge nicht. Der wässerige Auszug hinterliess beim Abdampfen ein hellbraunes Extract, welches geringe Mengen einer an Glycyrrhizin erinnernden Substanz enthielt. Der Aetherauszug bestand aus einem rothbraunen Harz, welches weder Geruch noch Geschmack besass. Es war löslich in Aethyl- und Amyl-Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und starken Alkalis. Schwefel-

1) The Pharm. Journ. and Trans. 1894, No. 1246, 937.

säure löste dasselbe mit grüner Farbe. Alkohol entzog demselben eine organische Säure und Spuren eines Alkaloïds. Mit Aetznatron entstand ein flüchtiges Product von penetrantem Geruch. Der Gehalt der Wurzel an diesem Harz betrug 8 %. Durch weiteres Erschöpfen des mit Alkohol extrahirten Pulvers wurde ein braunes Extract von deutlich süssem Geschmack erhalten. Dasselbe enthielt $1^1/_2$ % Rohglycyrrhizin. Sicher ist Abruswurzel kein guter Ersatz für Süssholz. — Die Blätter von Abrus precatorius sind unterbrochen gefiedert mit 8—20 Fiederpaaren. Die Blättchen sind lineal-oval, an beiden Enden stumpf, glatt, trockenhäutig. Der Geschmack ist süss, lakritzenartig; das süss schmeckende Princip wurde schon 1827 von Berzelius erhalten, aber nicht weiter untersucht. Die gepulverten Blätter lieferten nach der Methode von Vogel (Fällen des wässerigen Auszuges der von Fett, Chlorophyll etc. befreiten Wurzel mit Bleiacetat etc.) 9 % Glycyrrhizin. Dasselbe war löslich in Alkohol und gelatinirte beim Eindampfen. Nach der Methode von Lade wurden 10,21 % Glycyrrhizin erhalten. Zur Ausführung derselben wird der wässerige Auszug eingedampft, mit einer Säure gefällt, und der Niederschlag durch Waschen mit Alkohol gereinigt. Nach Ansicht des Verfassers ist nicht das ganze Glycyrrhizin an Calcium oder Kalium gebunden, sondern ein Theil befindet sich in freiem Zustande. Eine approximative Analyse der Blätter ist folgende: Chlorophyll und Fett 4,78, Glycyrrhizinsäure 10,21, Albuminoïde 16,56, Gummi und Farbstoffe 3,90, Cellulose 46,65, Mineralische Stoffe 10,20, Wasser 7,70 %. Im Vergleich zu diesen Blättern beträgt der Glycyrrhizingehalt von Rad. Liquiritiae 6,3, Glycyrrh. glabra 7,18, Glycyrrh. lepidota 6,39 %. Trotz des höheren Glycyrrhizingehaltes ist die Darstellung dieses Körpers aus den Blättern von Abrus precatorius unvortheilhaft, da das Einsammeln der leichten, zerbrechlichen Blätter das Material vertheuert und uns in der Süssholzwurzel ein viel bequemeres und billigeres Ausgangsmaterial zur Verfügung steht.

Arachis hypogaea. Lecomte[1]) weist nach, dass entgegen der Angabe von Erikson, wonach Arachis hypogaea die einzige Papilionacee sei, die Wurzelknollen nicht besitze, diese auch in starker Entwicklung bei ihr vorkommen.

Astragalus. Nach einem englischen Consulatsbericht über den *Handel von Bagdad und Bussorah* macht sich ein beträchtlicher *Aufschwung des Traganthhandels* bemerkbar. Als dessen Ausfuhrländer werden Persien und Sulimania genannt. Noch vor einigen Jahren war der Traganth hier völlig unbekannt, bildet jetzt aber einen der hauptsächlichsten Exportartikel des Landes und verspricht von Jahr zu Jahr an Wichtigkeit zuzunehmen [2]).

Butea frondosa. Der *indische Farbstoff Tesü* besteht aus den getrockneten Blüthen von Butea frondosa. Die Blüthen besitzen

1) Compt. rend. T. 119, 302. 2) F. O. Annual Series 1320.

zwar nur ein schwaches Färbevermögen, dasselbe wird aber vermehrt durch Kochen mit verdünnter Säure, wobei das in den Blüthen enthaltene Glykosid zerlegt wird. — Durch Kochen des wässerigen Extracts mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Reinigen des dadurch gewonnenen Products durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser erhielten Hummel und Cavallo [1]) eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz der Formel $C_{15}H_{14}O_5$, welche bei 210° schmilzt und noch eingehender zu studiren ist.

Glycyrrhiza glabra wird in der Nähe von London, besonders bei Kew und Isleworth, in neuerer Zeit auch bei Mitcham gebaut. Die grösste Menge *englischen Süssholzes* liefert aber gegenwärtig Yorkshire und der Hauptsitz des Anbaues ist Pontefract und Umgebung und besonders sind es die fruchtbaren Abhänge im Osten und Nordosten der Stadt zwischen Pontefracts und Nottingley, wo die Cultur stattfindet. Die Pflanzen werden in Reihen gestellt und erreichen in 3—4 Jahren ihre Brauchbarkeit. Die dreijährigen Wurzeln sind dünner und weniger saftreich als die vierjährigen. Lässt man die Pflanze fünf Jahre stehen, so werden die Wurzeln dicker und holzig. Die Wurzel geht durchschnittlich bis zu einer Tiefe von vier, manchmal von fünf Fuss, wodurch die Ernte eine recht beschwerliche wird. Während der ersten Jahre können die mit Süssholzpflanzen besetzten Ländereien noch nebenbei mit Gemüsen bepflanzt werden, die in Folge der vorher stattgehabten reichlichen Düngung meist guten Ertrag liefern; später dulden die in die Höhe gegangenen Süssholzpflanzen, die im fünften Jahre eine Höhe von vier Fuss erreichen, keinen weiteren Bau von anderen Nutzpflanzen neben sich. Die Ernte findet gegen Mitte September statt. Die Wurzeln werden ausgegraben und in kühlen, ventilirten Häusern oder Kellern, gewöhnlich in Sand, aufgespeichert, bis sich die Zeit zur Reinigung, d. h. zur Entfernung der Wurzelfasern, Knospen und Stolonen findet.. Die Wurzelfasern verarbeitet man zu Süssholzpulver, die Knospen und Stolonen werden zum Pflanzen aufbewahrt. Man lässt die Süssholzpflanzen nie zur Blüthe kommen, weil dadurch der Werth der Wurzel bedeutend verschlechtert wird, und die Zucht aus Samen ist deshalb ausgeschlossen. Das Auspflanzen der Knospen und Stolonen geschieht im Anfang April.

Die *Ausfuhr von Süssholz und Lakritz aus Batum* nach den Vereinigten Staaten hat in den letzten Jahren sehr zugenommen [3]).

Bezüglich des *Süssholzhandels* macht P. L. Simmonds [4]) die folgenden Mittheilungen. Die ausserordentlich vielseitige Anwendung der Süssholzwurzel zu medicinischen und gewerblichen Zwecken illustrirt z. B. der Verbrauch an solcher in den Vereinigten Staaten, welche im Jahre 1892 über 911,000 cwts im

1) Chem. Ztg. 1894, 180. 2) Kew Bulletin durch Pharm. Ztg. 1894, 797. 3) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1265, 235.
4) Bullet. of Pharm. 1894, 205.

Werthe von 400,000 Pf. St. betrug. In China ist die Süssholzwurzel nächst dem Ginseng das am meisten angewendete Arzneimittel. In Nordamerika werden drei Sorten in den Handel gebracht. Die beste Sorte besteht aus Stücken von 8 Zoll Länge, zu Bündeln von $6^1/_2$ Pfund verpackt. Die zweite, „Flor", in Bündeln von 13 Pfund mit 14 Zoll langen Wurzeln in den äusseren, und kürzeren in den inneren Lagen. Die dritte Sorte kommt in Ballen von $1^1/_4$ cwt in den Handel. Die Stücke messen von 32 Zoll abwärts. Die beiden besseren Sorten werden in Stücke zu zwanzig Bündeln verpackt. Die Güte der Wurzel wird natürlich vom Standort und Klima beeinflusst. In Yorkshire in England cultivirt man eine Süssholzwurzel, deren Extracte nur zur Darstellung der „Pomfret cakes" benutzt wird. Auch in den Vereinigten Staaten hat man angefangen, die Glycyrrhiza zu cultiviren, indessen dürfte der Erfolg wohl zweifelhaft sein. Von anderen Pflanzen, welche Glycyrrhizin enthalten, sind noch zu nennen: Abrus precatorius, Tabermirca nommularia, Alysicarpus longifolius und Macrua arenaria. Namentlich die Wurzel der letzteren Pflanze, welche in den indischen Bazaren in Scheibenform verkauft wird, wird dort vielfach arzneilich verwendet.

E. Utescher[1]) berichtet über *Lakritzen: „Sanitas Tiflis" und die Herstellung der Lakritzenpräparate aus demselben.* Bei der Untersuchung verschiedener Lakritzenmarken des Handels kam der Verf. zu dem Ergebniss, dass der Lakritzen „Sanitas Tiflis" der beste ist, welchen man im Handel beziehen kann, trotzdem derselbe erheblich billiger ist, als viele andere geringwerthigere Sorten. Hauptsächlich sei auf den hohen Glycyrrhizingehalt (30 %) desselben aufmerksam gemacht, der durchschnittlich doppelt so hoch ist als der der übrigen Marken. Auch hinsichtlich des Wassergehaltes und des in Wasser unlöslichen Rückstandes entsprach diese neue Handelswaare den höchsten Ansprüchen (Wasser 12,5 %, Rückstand 10 %) und übertraf bei weitem die Anforderungen, welche das Deutsche Arzneibuch stellt. Die Gründe für die gute Qualität des Lakritzens „Sanitas Tiflis" liegen zum Theil in der Art der Herstellung desselben, zum Theil auch in dem Herstellungsmaterial, d. h. dem kaukasischen Süssholz. Das letztere ist keineswegs eine besonders extractreiche Wurzel; aber im Verhältniss zum Extractgehalt ist die Wurzel sehr reich an Glycyrrhizinverbindungen. Die Art der Darstellung weicht insofern von dem üblichen Verfahren ab, als die Erschöpfung der Wurzel im Extracteur ohne ein Abpressen stattfindet und in geeigneter Weise auch dafür Sorge getragen wird, dass möglichst der unlösliche Rückstand nicht in den Lakritzen kommt. Ausserdem wird das Extract in Dampfpfannen eingedickt, wodurch ein Ansetzen und Anbrennen desselben ausgeschlossen bleibt. Die Marke „Sanitas Tiflis" lässt sich nicht in der üblichen Weise zu Stangenlakritzen oder Succus Liquiritiae dep. verarbeiten, eignet sich

1) Pharm. Post 1894, 2.

aber vorzüglich zur Darstellung der Salmiakpastillen. Zur Herstellung eines Succus Liquiritiae dep. aus dem Lakritzen „Sanitas Tiflis" giebt der Verf. folgende Vorschrift: 1000 Theile Lakritzen (in Blöcken oder Masse), der vorher durch Anfeuchten des umhüllenden Papieres von diesem leicht befreit wird, werden in Stücke zerschlagen und in drei Theilen Wasser ein bis zwei Tage eingeweicht; darauf wird im Dampfbade erhitzt bis zur Lösung und eine Lösung von 6 g Ammoncarbonat in etwa 50 g Wasser und 40 g Salmiakgeist zugefügt. Die Mischung wird noch eine bis einige Stunden erwärmt, dann zum Absetzen bei Seite gesetzt, wobei ein zu schnelles Abkühlen vermieden wird. Nach drei bis vier Tagen wird der klare Theil der Lösung abgehebert, der Rest wird mittels Filtrirbeutel aus grobem Flanell geklärt, die zuerst ablaufenden, noch trüben Theile werden zurückgegossen. Man erzielt eine Ausbeute von etwa 115 %. Der Zusatz von Ammoniak dürfte nicht zu beanstanden sein, da beim Eindampfen wieder ein Succus depuratus von saurer Reaction resultirt. Damit man aus dem noch nicht völlig abgedampften Succus eine Solutio Succi herstellen kann, giebt Verf. die specifischen Gewichte von Lösungen des Succus liq. dep. „Sanitas Tiflis" bei 19° an:

Succus liq. dep. 20 Theile
+ 8,5 Theile Wasser = 1,2127
+ 10 „ „ = 1,2032
+ 15 „ „ = 1,1702
+ 18 „ „ = 1,1552
+ 20 „ „ = 1,1468.

Indigofera. Der Indigo. Geschichtliches und Sprachliches; von Karl Lettenbaur [1]).

Die *Production von Indigo in Strait Settlements* ist nach dem Berichte des belgischen Consuls zu Singapore noch lange nicht bedeutend genug, um der Nachfrage genügen zu können, und es ist wünschenswerth, dass an Stelle der chinesischen Gewinnungsmethode ein besseres Verfahren der Ausbeutung eingeführt wird. Das Klima der Halbinsel Malacca ist für die Indigopflanze ganz vorzüglich und man pflanzt diese hier durch Ableger fort, während man sie in Indien nur aus Samen erzieht, was natürlich einen grossen Kostenaufwand verursacht. Bei Singapore bedarf es weder besonderer Sorgfalt noch der Düngung für eine Zeit von sechs Jahren, und die Ernte findet alle vier Monate, in Indien nur alle fünf oder selbst neun Monate statt. Da unter dem Aequator eine trockene Zeit nicht existirt, entgehen die Indigopflanzen auch dem Geschicke der Zerstörung durch lange anhaltende Dürre, wie solche in Indien häufig vorkommt. Zum Ausziehen des Indigos begnügen sich die Chinesen damit, zwanzig Bündel der Pflanze in einem mit Wasser gefüllten hölzernen Fasse 24 Stunden zu belassen und fortwährend mit einer Art Rechen

1) Apoth. Ztg. 1894, 365.

umzurühren, und den Indigo durch Zugiessen von Kalkwasser (aus Muschelschaalen bereitet) zu fällen. Nachdem die Masse eine Nacht stehen gelassen wurde, wird das überschüssige Wasser abgelassen. Bei dem in Indien üblichen Oxydationsverfahren ist die Ausbeute natürlich weit grösser, auch ist das dortige Product weit reiner [1]).

Phaseolus vulgaris. Nach T. B. Osborne [2]) enthalten die Samen von Phaseolus vulgaris L. zwei von einander verschiedene Proteïde, *Phaseolin und Phaselin*, die zu den Globulinen gehören. Das fast 29 % der Vitsbohnen ausmachende Phaseolin entspricht dem früher von Ritthausen beschriebenen Proteïde der Vitsbohnen. Phaselin ist weit löslicher und bleibt nach Abscheidung des Phaseolins in der Solution. Neben den beiden Proteïden finden sich winzige Mengen Proteose.

Physostigma. Ueber das *Vorkommen der Gattung Physostigma in Ostafrika und einige morphologische Eigenthümlichkeiten derselben* berichtet P. Taubert [3]). Bei der Bearbeitung der afrikanischen Leguminosen des Berliner Herbariums fand der Verfasser eine Physostigma, die nicht nur durch auffällige morphologische Charaktere von P. venenosum unterschieden ist, sondern auch einem ganz anderen Gebiete, nämlich dem der grossen afrikanischen Seen angehört. Während P. venenosum eine hochwindende Liane des Urwaldes mit verholzenden Stengeln und gleichzeitig mit den Blättern entwickelten Blüthen darstellt, ist die neue Art ein aufrechter Strauch oder Halbstrauch — es sind bisher nur unvollkommene Exemplare ohne Blätter bekannt geworden — der Steppe mit langer Zeit vor der Entwickelung der Blätter erscheinenden Blüthen. Die sonst ein Lianenleben führende Gattung besitzt also in P. mesoponticum, welchen Namen der Verfasser der neuen Gattung beigelegt hat, einen Vertreter, der sich vollkommen den Vegetationsbedingungen der Steppe angepasst hat, wie dies auch bei anderen afrikanischen Leguminosengattungen, deren Arten sonst nur als Lianen bekannt sind, vorkommt (Dolichos, Mucuna). P. mesoponticum Taub. sp. n. ist ein aufrechter Halbstrauch mit unterwärts fast stielrunden, oberwärts flachgedrückten, leicht gestreiften, mit sehr kurzen, abstehenden Haaren ziemlich dicht bekleideten Zweigen. Die Nebenblätter des Stengels sind in einer Doppellinie herablaufend, sehr kurz behaart, am Rande gewimpert. Die Blüthen sind violett, auf kurzen, zottigen Stielchen, einzeln oder gepaart in den Achseln der dicht behaarten Hochblätter entferntblüthige Trauben bildend, welche selbst wieder zu einer grossen lockeren Rispe vereinigt sind. Der Kelch ist am Grunde mit zwei länglich eiförmigen, dicht kurzhaarigen Vorblättern versehen. Die Fahne ist kreisrund, stark zurückgebogen, seitlich mit je einem leicht eingeschla-

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 45.
1) Journ. of Amer. Chem. Soc. XVI, 633, 703, 757.
3) Ber. der d. Bot. Gesellschaft 1894, XII, 79 (mit Abbildungen).

genen, verdickten Oehrchen, innen in der Mitte eine länglich eiförmige Schwiele tragend. Die Flügel sind länglich verkehrteiförmig, sichelförmig gebogen. Das Schiffchen ist fast rechtwinklig gebogen, mit einem aufwärts gerichteten Sporn versehen. Der Fruchtknoten ist sitzend, am Grunde von einem becherförmigen Discus umgeben. Der Griffel ist im aufgerollten Theil hohl, verdickt erhärtet und hellgelb gefärbt. Blätter und Früchte sind unbekannt. Die Ausbildung des Griffels und des Schiffchens von Physostigma sind unter allen Leguminosen von besonderem Interesse. Ersterer ist in seiner unteren Hälfte dünnfadenförmig und von zarter Consistenz, in der oberen eingerollten Partie dagegen ziemlich stark verdickt, etwas flach gedrückt, von hornartiger Beschaffenheit und getrocknet hellgelber Färbung; längs der Innenseite trägt er hier eine Längsfurche, die durch lange, weisse, abstehende Haare verdeckt wird. An der noch besonders verdickten etwas gedrehten Spitze biegt er plötzlich um und geht in ein langes pfriemförmiges, seinem Rücken anliegendes Anhängsel von gleicher Consistenz und Färbung aus, das selbst längs seines Rückens von einem leicht gewellten Häutchen gekielt erscheint. Der ganze hornartig ausgebildete Theil des Griffels incl. Anhängsels ist innen hohl, stellt jedoch keineswegs eine Blase dar, wie Balfour glaubte, und woraufhin er der Gattung den Namen gab. Die sehr kurz gestielte, leicht pinselförmig behaarte Narbe sitzt ein wenig unterhalb der plötzlichen Biegung auf der Innenseite. Bei der Ausbildung des Schiffchens ist der Sporn vollständig von Balfour übersehen worden. Derselbe erscheint kurz vor dem Aufblühen stets nach links gedrängt und nach vorn etwas aufwärts, mehr oder weniger gerade auf die schliesslich aus der Einrollung des Schiffchens ebenfalls links heraustretende Narbe zu gerichtet.

Sanguinaria Canadensis. In den Samen hat John Celley [1]) die Anwesenheit von *Sanguinarin* nachgewiesen. Der Gehalt scheint etwa 1/4 % zu sein.

Sophora. Dass *Cytisin und Sophorin identisch seien,* hat Plugge [2]) durch eine eingehende chemische Studie über die Alkaloïde aus Cytisus Laburnum und Sophora tomentosa nachgewiesen. Untersuchungen über das Vorkommen des Alkaloïds in anderen Sophoraarten haben ergeben, dass in den Samen von Sophora japonica, S. japonica pendula und S. affinis keine giftige Pflanzenbase existirt. Ob Cytisin in Sophora speciosa und Sophora secundiflora, die für toxisch gelten, vorhanden ist, muss durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden.

Trigonellin $C_7H_7NO_2$, diese von E. Jahns aus dem Samen von Trigonella Foenum graecum abgeschiedene Base, welche derselbe als identisch mit dem synthetisch dargestellten Methylbetaïn der Nikotinsäure erwies, ist nunmehr von E. Schulze und

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 189.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894, 292.

S. Frankfurt[1]) auch in den Samen von Pisum sativum und Cannabis sativa aufgefunden worden. Sie konnten das Trigonellin sowohl aus grünen wie aus gelben (ausgereiften) Erbsen gewinnen. Im Hanfsamen findet es sich neben Cholin.

Piperaceae.

Ueber brasilianische Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der *Piperaceen* macht Th. Peckolt[2]) folgende Mittheilungen: Von Piperomia sind drei Arten, P. pellucida H. B. Kth., P. transparens Miq. und P. hederacea Miq., im Gebrauche. Die erste Art, die von Bahia bis zum Aequator vorkommt und zartes Schildkrötenkraut heisst, bildet eine jährige, gabelförmig verzweigte Pflanze mit alternirenden, herzförmigen Blättern, die jung als Salat genossen werden. Der Thee der schwach aromatischen Pflanze dient als Getränk bei Rheumatismus. Der sehr reiche Saft der P. transparens dient in Minas, Rio Janeiro und Bahia, mit Zusatz von Zucker als Hustensaft, der von P. hederacea bei syphilitischen und gichtischen Affectionen. — Ein sehr geschätztes und vielverwendetes Heilmittel ist Potomorphe umbellata Miq., die in allen tropischen Staaten, besonders häufig in Minas und Rio Janeiro wächst und die als Universalheilmittel berühmte echte „Caapeba“ oder „Pariparoba“ (d. h. Grossblatt) darstellt. Die Pflanze ist ein vielästiger Strauch von 1—5 m Höhe und 19 cm langen und fast ebenso breiten, nieren- oder herzförmigen, kurz zugespitzten Blättern, die oberseits hellgrün, unterseits mattgrün und durchsichtig drüsig punktirt sind. Auf den Blattnerven befinden sich beiderseits steife Haare. Die 4—7 Blüthenkätzchen bilden eine zusammengesetzte Dolde, die Frucht eine kleine weissgrünliche Beere von scharfem Geschmack. Der Stengel hat einen starken, etwas pfefferartigen Geruch. Der Saft der frischen Blätter dient mit Essig bei Haemoptisis, mit Zucker bei Keuchhusten, Bronchialkatarrh und Asthma, auf Charpie bei Verbrennungen, auch mit Essig und Kochsalz zu Compressen bei Contusionen. Die frischen Blätter dienen als Umschläge bei Leberaffectionen, Drüsenanschwellungen und zur Reinigung von Wunden, die trocknen Blätter in Abkochung (30,0 : 500,0 tassenweise) bei hartnäckiger Verstopfung. Am meisten geschätzt ist das 2—3 cm dicke, aussen hellbraune, mit vielen langen Wurzelfasern versehene Rhizom, das im Decoct und als Tinctur als kräftiges Diureticum, besonders auch bei Leber- und Milzleiden nach Malariafiebern grossen Ruf geniesst und der Hauptbestandtheil der Tisana desobstruente brasileira gegen Icterus und Gallenfieber ist. Man benutzt ein Decoct der Blätter und Wurzeln als Tisane bei Wassersucht und Menstruationsanomalien. Peckolt hat in den Blättern 0,05 pfefferartig riechendes und schmeckendes ätherisches Oel und 0,018 % einer scharfen krystallinischen Substanz, Poto-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 769.
2) Pharm. Rundsch. Newyork 1894, 240.

morphin, gefunden, die sich in Essigsäure, Aether, Chloroform und Alkohol leicht löst und mit Goldchlorid und Sublimat Niederschläge giebt; mit Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe. Ganz ähnliche Wirkung, aber nicht so verbreitete Anwendung hat auch Potomorphe sidaefolia Miq., die auch in den aussertropischen Staaten sich findet. In den nördlichen Staaten ersetzt P. peltata Miq. die P. umbellata. Von P. peltata werden auch die stark pfefferartig schmeckenden Beeren als harntreibendes Mittel benutzt. — Enkia ceanothifolia Kth. ist die „Jaboramdi“ in den Staaten Espirito Santo, Minas und Rio Janeiro. Die verkehrt rundlichovalen, oberseits dunkelgrünen, durchsichtig punktirten Blätter kommen als schweisstreibendes Mittel kaum in Anwendung, dagegen werden die 3—7 cm langen, scharf aromatischen Blüthenkätzchen als Reizmittel (in Form einer Tinctur) und die Wurzel (im Aufguss und als Tinctur) als Stomachicum und Diureticum benutzt. Bei der Einführung der Folia Pilocarpi in Europa kamen auch die Blätter von Enkia herüber, deren Wurzel übrigens auch ein Antidot bei Schlangenbiss (mit Branntwein gestossen, alle 10 Minuten ein Likörglas voll, gleichzeitig auch auf die Wunde als Kataplasma benutzt) ist. — Auffällig ist, dass die Blätter der in Brasilien sehr verbreiteten Arthante elongata Miq., bekanntlich unter dem Namen Matico ein renommirtes Trippermittel, dort nicht gesammelt, sondern von Peru auf dem Umwege über Europa bezogen werden. Die scharf aromatischen Beeren werden wie Cubeben benutzt. Noch mehr kommen in dieser Richtung die dünnen, krummen, circa 12 cm langen, scharf pfefferartig schmeckenden Büthenkätzchen von Artanthe caudata Miq., getrocknet und gepulvert, zu 1,0 mit Milch 3 Mal täglich in Anwendung. Die in den tropischen Staaten nördlich bis Pernambuco vorkommende Pflanze ist als Indianerpfeffer, langer Pfeffer bekannt. Ihre Wurzel gilt hier für ein Specificum gegen Schlangenbiss und für ein gutes harn- und schweisstreibendes Mittel, wird auch bei Zahnweh gekaut. In den Südstaaten steht Arthanthe Mikamana Miq. bei dem Volke in grossem Rufe bei Cessiren der Menstruation oder Lochien. A. eximia Miq. ist der Lianenschlangenpfeffer von Minas und Rio Janeiro, so genannt wegen der Aehnlichkeit der 33—40 cm langen, herabhängenden, cylindrischen, an der Spitze dünner werdenden, fingerdicken, hellgrünen Blüthenkätzchen mit der Ciposchlange (Coluber liocerus Merr.). Diese Kätzchen sind ebenfalls Schlangenantidot, auch wird eine Abkochung davon bei weissem Fluss genossen und die Wurzel gilt als diuretisch und diaphoretisch.

Piper Cubeba. Gelegentlich der Untersuchung einer Anzahl von Cubeben-Mustern fand A. Vogl [1]) einige unzweifelhaft *falsche Cubeben,* welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben sind. Der Bau der Fruchtschaale und der Samenhaut der echten Cubeben ist im Allgemeinen folgender: Das Epikarp ist eine kleinzellige

1) Pharm. Post 1894, 481.

Epidermis aus polygonalen Tafelzellen ohne Trichome mit ziemlich starker Cuticula. Meistens folgt dann eine hypodermatische Steinzellenschicht, welche von dünnwandigen unverholzten Parenchymzellen unterbrochen wird. Das übrige Mesokarp ist mehr oder weniger deutlich in zwei Gewebeabschnitte gegliedert, einen äusseren etwa ²/₃ der Perikarpdicke einnehmenden, aus grossen dünnwandigen schlaffen Parenchymzellen gebildeten und einen inneren, etwa ¹/₃ der Perikarpdicke einnehmenden Abschnitt, welcher bald ganz aus straffen, manchmal ziemlich derbwandigen, dicht getüpfelten und verholzten Parenchymzellen besteht. Die Grenze zwischen diesen beiden Abschnitten des Mesokarps, von denen in der Regel nur der äussere Oelharzschläuche einschliesst, bezeichnen die meridianartig ziehenden Gefässbündel. Das Endokarp ist eine Steinschale, welche typisch aus einer einfachen Lage radial gestreckter, in der Flächenansicht polygonaler, daher im Ganzen kurz-prismatischer Steinzellen aufgebaut ist, die sich jedoch in zahlreichen Fällen durch Steinzellen verstärkt. Die Samenhaut lässt sich meist in zwei Schichten mehr oder weniger vollkommen zusammengedrückter, sehr dünnwandiger, von der Fläche polygonaler, relativ grosser Zellen zerlegen. (Zur Aufhellung der Gewebe benutzte der Verf. Acid. carbolic. liquefact.) 1. Falsche Cubeben vom Jahre 1892. In Grösse und Gestalt mit echten Cubeben übereinstimmend, nur die Farbe im Allgemeinen heller, zumal graugrün und hellgelbbraun. Die hypodermatische Steinzellenschicht sehr locker, vielfach unterbrochen; äusserer Theil des Mesokarps sehr reich an Oelharzzellen, innerer Theil ohne diese. Zellen der Steinschale kleiner und weniger auffallend radial gestreckt als bei echten Cubeben, im Uebrigen vollkommen verdickt. 2. Karbouw-Beeren von Java. Kugelig oder eirund, kurzgespitzt, 8—9 mm im Durchmesser, in einem 14—17 mm langen, am Ende verdickten, stielartigen Theil zusammengezogen, schwärzlich-grau oder graubraun, unregelmässig grob runzelig. Geruch und Geschmack gewürzhaft, einigermaassen elemiartig. Im Wasser schwellen die Früchte stark an, ihr Querschnitt ist kreisrund; Perikarp braun oder röthlichbraun; Samen weiss, etwas fettglänzend, an das Perikarp anschliessend. Das Perikarp hat im Allgemeinen den Bau der echten Cubeben, doch fehlt die Steinschale ganz. 3. Padang-Cubeben. Dieselben haben das Aussehen echter Cubeben, jedoch sind sie grösser und vorwiegend gelbbräunlich oder rothbraun bis hellgraubraun, sehr schön netzrunzelig. Stiel nach abwärts allmählich verjüngt, längskantig und längsfurchig durch Fortsetzung der Netzrunzeln von dem dicken, ca. 5—8 mm im Durchmesser betragenden Theil der Frucht auf den stielartigen. Gesammtlänge 16—23 mm, wovon 10—15 mm auf den Stiel entfallen. Der Samen lässt sich leicht herauslösen, ist niedergedrückt-kugelig mit rothbrauner Samenhaut, im Innern blendend weiss, an der Oberfläche am Grunde mit einer grossen scheibenrunden eingedrückten Narbe, am Scheitel mit einem kreisrunden, in der Mitte etwas vorspringenden Nabel. Unter der sehr

kleinzelligen Oberhaut eine zweite kleinzellige Gewebeschicht, dann erst die stark unterbrochene Sclerenchymschicht. Die Samenhaut besteht aus zwei zusammengedrückten Zellschichten. Aeusserste Schicht des Endosperms wie das übrige Endosperm mit Amylum gefüllt. 4. Falsche Cubeben vom Jahre 1893. Kugelig oder niedergedrückt-kugelig, ohne Stiel, am Grunde mit einer flachen, ziemlich grossen, helleren Narbe, am Scheitel in eine kurze, stumpfe, furchig-runzelige Spitze vorgezogen. Oberfläche matt graubraun bis schwärzlich, grobrunzelig. In der Waare befinden sich ganze Stücke des Fruchtstandes: mehrere Früchte an einem Stück der Kolbenspindel dicht aufsitzend. — Perikarp schwarzbraun, etwa 1 mm dick; Samen die Höhlung ausfüllend, niedergedrückt-kugelig oder fast eirund, an der Oberfläche braun, meridianartig entfernt feingestreift, 4 mm im Durchmesser, in der Mitte weiss, in der Peripherie grünlich oder gelblich. Die Steinzellenschicht unter der kleinzelligen Epidermis locker, stark unterbrochen. Zarte Gefässbündel scheiden den äusseren vom inneren Theile des Mesokarps. Die äusserste Schicht des Endosperms besteht aus kleinen, nach aussen stärker verdickten, farblosen Zellen; weiterhin werden die Zellen gross und sind dicht mit feinkörniger Stärke erfüllt.

A. de Wevre[1]) hat eine Studie über die *Cubeben und ihre Verfälschungen* unter besonderer Beziehung auf die von ihm im Museum der englischen Pharmaceutischen Gesellschaft und des Botanischen Gartens zu Kew studirten Sorten ausgeführt. Hiernach ist die auf Java als Rinu katuntjur bezeichnete Frucht die echte Cubebe. Stamm und Blätter sind mit einfachen, einreihigen, mehrzelligen Haaren versehen, und der Durchschnitt der Blattnerven ist planconvex. Für die Frucht sind die prismatische Gestalt der Sclerenchymzellen des Endokarps, die in einer einzigen Reihe radial angeordnet sind, und die zusammengedrückten, gewöhnlich nur 4 Reihen bildenden Parenchymzellen des Mesokarps charakteristisch. Die Frucht misst 4—5 mm im Durchmesser, und der Fruchtstiel hat eine Länge von 5—7 mm. Concentrirte Schwefelsäure giebt der Frucht karminrothe Färbung. Verholzung der Wandungen der Oeldrüsen konnte de Wevre nicht constatiren. Für Cubebenpulver sind die prismatischen Steinzellen des Endokarps und die in relativ geringer Zahl vorhandenen Tracheïden (nur beim Vorhandensein vieler Stiele sind die letzteren in grösserer Anzahl zugegen) maassgebend. Färbt Jod das Pulver blau, so hat man zu untersuchen, ob die Blaufärbung die kleinen polygonalen, des Hilum und der concentrischen Ringe ermangelnden Stärkekörnchen oder die Stärke des Zellgewebes betrifft; im letzteren Falle ist die Gegenwart von Rhamnusfrüchten zu beargwohnen. Bei den Cubeben der javanischen Districte Bagelen, Cheribon und Djobjokarta sind die Haare kürzer, die Zellen des

1) Annal. d. Ges. d. Med. u. Naturw. zu Brüssel III. Th.; durch Pharm. Ztg.

Mesokarps von verschiedener Länge oder Breite, und die Zahl der Zellreihen variirt. Die auf Java als Rinu badak bezeichnete Varietät der Cubeben zeichnet sich durch die Abwesenheit von Haaren auf Stamm und Blättern und durch das Vorhandensein von dickwandigen Zellen unter der Epidermis der oberen und unteren Fläche aus. Die Frucht ist der echten Cubebe sehr ähnlich, doch sind 8—9 oder selbst 12 Reihen Zellen des Mesokarps vorhanden und Schwefelsäure färbt die Frucht gelbbraun oder orange. Nach de Wevre sind diese Cubeben identisch mit den von Kirkby beschriebenen Cubeben mit Macisgeruch und mit Piper crassipes von Elborne und Wilson. Gewisse Variationen sind auch bei dieser Cubebenart vorhanden. So bilden bei den Cubeben von Surabaya die Steinzellen unter der Epidermis keinen vollständigen Ring, sondern sind durch grosse Zwischenräume getrennt, und die Steinzellen des Endokarps haben Neigung, polygonal zu werden. Ein Muster von Cubeben aus Surakarta mit glatten Blättern und Stielen hatte im Mesokarp 6—7 Reihen Zellen und im Endokarp polygonale oder rectanguläre Zellen neben den prismatischen, färbte sich aber wie echte Cubeben mit Schwefelsäure karminroth. Unter dem Namen Piper Cubeba, var. crassipes, beschreibt de Wevre eine Frucht von 7 mm Durchmesser, 7 mm Länge mit einem doppelt (11 bis 15 mm) so langen, abgeplatteten Fruchtstiele, die Macisgeruch und bitteren und weniger brennenden Geschmack besitzt. Von Schwefelsäure wird sie braun gefärbt. Sie entspricht der von Kirkby gegebenen Beschreibung, hat aber zerstreute Gruppen Steinzellen im Epikarp und 8—10 Reihen Mesokarpialzellen. Das Endokarp besteht aus 2 Reihen polygonaler Zellen. Eine von Miquel als Cubeba officinalis signirte Cubebenfrucht im Kew Herbarium besitzt ein ganz ähnliches Endokarp mit 2 Zellreihen, die Zellen sind etwas abgeplattet. Diese von Schwefelsäure braun gefärbte Frucht ist vielleicht mit der dritten von Treub unterschiedenen Sorte, der Rinu tjarulok, identisch.

Plumbaginaceae.

Guaycum wird im Heimathland die *Statice brasiliensis*, Plumbagin. genannt, die in Brasilien, Chili und Argentinien wächst. Die Pflanze gilt als Adstringens und wird gegen Dysenterie und gegen atonische Geschwüre in der Gestalt eines Decocts oder einer Tinctur gebraucht [1]).

Podostemaceae.

Von *brasilianischen Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der Podostemaceen* erwähnt Th. Pockolt [2]) Mourera Weddeliana Tul., Apinagia fucoides Tul. und Lophogyne helicandra Tul. Die erstgenannte, die besonders häufig an den

1) L'Union pharmacent.; durch Apoth. Ztg. 1894, 543.
2) Pharm. Rundsch. Newyork 1894, 240.

Wasserfällen des Rio negro im Staate Amazonas ist, führt die Namen Salzblatt, Salzkraut oder Salzgemüse, weil sie den Flussbewohnern das Salz ersetzt. Man laugt die an der Sonne getrocknete und eingeäscherte Pflanze mit heissem Wasser aus, kolirt durch Bastsäcke und verdampft zur Trockne. Der nach Graves aus 2,18 schwefelsaurem Kalium, 13,82 Kaliumcarbonat, 33,6 Chlorkalium und 50,4 Chlornatrium bestehende Rückstand dient als Salz. Die als Steinmoos bezeichnete Lophogyne mit fächerförmigen, am äussersten Zipfel sehr fein getheilten Blättern wird auch in Abkochung als Getränk bei Fieber gegeben.

Polygalaceae.

Polygala Senega. In der Wurzel der Polygala Senega sind bisher gefunden worden: Senegin, Polygalasäure, Glykose, Fettkörper, ein wenig studirter Körper mit energischer Wirkung und ein mit dem Namen Polygalite bezeichneter Körper, dessen Anwesenheit Chodat 1887 festgestellt hat. Guillaume-Gentil [1]) hat diesen letztgenannten Körper aufzufinden sich bemüht und ist folgendermaassen verfahren. Der mit heissem Wasser gewonnene und zur dickflüssigen Consistenz eingeengte Auszug der Wurzel wird mit absolutem Alkohol von den schleimigen Substanzen befreit und nach zwölfstündigem Stehen mit basischem Bleiacetat versetzt. Das mit H_2S behandelte Filtrat wird wiederum zu einem sich dunkelbraunfärbenden Sirup eingedampft und wiederholt mit kaltem und darauf mit heissem Alkohol auf genommen. Die alkoholischen Auszüge werden concentrirt, von neuem mit Alkohol aufgenommen, bis man schliesslich einen farblosen, dickflüssigen Rückstand erhält. In diesem bilden sich beim Stehen nach circa 6 Monaten, im Exsiccator schon nach 8—10 Tagen, Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos werden, bei 138° schmelzen und sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, fast garnicht in Aether lösen. Ihre wässrige Lösung reducirt Fehlings Lösung nicht, nach 24 Stunden findet sich aber ein rother Niederschlag auf dem Boden des Reagensrohres; reducirende Eigenschaft besitzt hingegen die wässrige Lösung des Sirups, der aus den mit H_2S behandelten Auszügen erhalten wurde.

Eine *Vermengung der Senegawurzel mit sogenannter weisser Ipecacuanha*, von Richardsonia scabra St. Hil., hat A. Andrée [2]) gefunden. So leicht nun beide Wurzeln ihrer Gestalt nach auch zu unterscheiden sein würden, so kann es bei der gleichen Oberflächenfarbe derselben doch vorkommen, dass bei nur flüchtiger Durchmusterung eine solche giftige Beimengung übersehen werde, denn dass die beigemischte Ipecacuanha Emetin enthielt, wurde von Andrée festgestellt. Uebrigens haben die mit Ipecacuanhawurzel gemischten Senegawurzeln ein weit zarteres und mehr

1) Schweiz. Wochenschr. für Chem. und Pharm. 1894, 340.
2) Apoth. Ztg. 1894, 23.

faseriges Aussehen gezeigt. Sie besassen ferner nicht durchweg den gewundenen Kiel, und die violette Farbe der schuppenförmigen Blätter des Schopfes erstreckte sich auch auf die langen, daran befindlichen Stengelreste. Andrée vermuthet, dass diese Senegawurzeln von einer anderen Polygalaart abstamme, welche mit Richardsonia scabra zusammen vorkommt und mit dieser gesammelt wird. Es könnte dann eine nicht genügend ausgelesene Quantität dieser Wurzel in gute Senegawurzel vertheilt worden sein, und so derselbe Fall vorliegen, wie bei Rhiz. Imperatoriae, in welcher Andrée mehrfach Wurzelstücke von Veratrum album und von Aconitarten gefunden hat, welche in Folge des gemeinsamen Vorkommens mit jenen gegraben und getrocknet, später aber nicht rein ausgelesen worden waren.

Eine von J. H. Maiden [1]) über *australische Manna* veröffentlichte Analyse veranlasste F. A. Flückiger [2]) diese neue Mannaart näher zu untersuchen. Unsere ersten Nachrichten über diese, auch Myoporum-Manna genannte Droge stammen von George Bennet, welcher sie auf seinen Forschungsreisen in New South Wales 1832 fand. Sie wird dort von einem Baume gesammelt, welcher wie noch andere mit Santalum-Arten garnicht verwandte Bäume den Namen Santelholz führt. Die Manna soll anfangs weiss oder doch wenig gefärbt sein, allmählich aber bräunlich oder sogar röthlich werden, zuerst schlammig aussehen und später erst erdige Beschaffenheit annehmen. Die von den Eingeborenen der Gegenden um die südaustralische Fowler Bay, (132° ö. L.) als Outeman bezeichnete Manna bildet handgrosse, lockere Klumpen oder mehr als 30 cm Länge erreichende Stäbe und tritt sehr reichlich auf. — Die dem Verf. zur Verfügung stehende Probe stammte aus West-Australien (28° s. Br.). Sie war von matt-grauer Farbe, stellenweis weiss, durch und durch krystallinisch. Geruch und Geschmack erinnern ganz an Eschenmanna. Mit dem 10fachen Gewichte Wasser liefert die Myoporum-Manna eine bräunliche, neutrale Lösung, welche sich mit Thierkohle leicht entfärben lässt. Bleiessig veranlasste eine kaum merkliche Trübung. Ueber Schwefelsäure verlor die Manna 2,6 % an Gewicht; sie hält sich an der Luft, ohne feucht zu werden. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sehr bald Mannit heraus. Mit Fehling'scher Lösung wurden 3,79 % Traubenzucker gefunden, eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles konnte nicht bemerkt werden. Die Asche betrug 0,5 %. Die von J. H. Maiden veröffentlichte Analyse ist folgende:

Mannit	89,65 %
Feuchtigkeit	3,50 „
Reducirender Zucker	2,87 „
Andere Zucker durch Inversion ermittelt	0,51 „
Durch Bleiessig fällbare Substanzen	2,37 „
Anorganische Stoffe	1,10 „

1) Pharm. Journ. and Trans. 1893, No. 1179, 608 und Repert. 1893, 47.
2) Archiv der Pharm. 1894, 311.

Diese Manna könnte also sehr wohl an Stelle der jetzt gebräuchlichen verwendet werden. — Bezüglich der Entstehung ist man der Ansicht, dass die Absonderung durch Insectenstiche herbeigeführt werde. Es müsste dies indessen noch erwiesen werden; in der Droge selbst waren Insecten nicht aufzufinden. — Ueber eine Manna von 90 % Mannitgehalt berichtete Jandrier [1]). Dieselbe war von Platanus orientalis gesammelt. — Es würde eine lohnende Aufgabe sein, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen so auffallende Mengen Mannit entstehen können.

Polygonaceae.

Polygonum Bistorta. K. F. v. Stein [2]) hat eine *pharmakognostische, chemische und klinische Untersuchung der Natterwurzel,* welche in Russland ein beliebtes Volksmittel gegen Durchfall ist, vorgenommen. Die frische Wurzel besitzt eine braunrothe Farbe und ist mit vielen ringförmigen Erhebungen versehen; an der unteren Seite sind zahlreiche rauhe Nebenwurzeln vorhanden. Da die Wurzel im Frühjahr den grössten Gerbstoffgehalt besitzt, so muss sie zu dieser Zeit gesammelt werden. Auf dem mikroskopischen Querschnitt erscheint die äussere Grenzschicht als schmale fast schwarze Linie, welche aus einer Reihe desorganisirter, mit dunklem Inhalte gefüllter Zellen besteht; dieser folgt das aus drei oder mehr Reihen gebildete, gelbgefärbte verkorkte Periderm. Bei jungen Wurzeln ist eine aus quadratischen Zellen bestehende Epidermis, welche mit einer dicken, rothbraunen welligen Cuticula versehen ist, vorhanden. Die innerste Reihe der Peridermschicht fliesst mit der sehr breiten Parenchymschicht zusammen. Letztere ist locker, aus runden, porösen Zellen mit einer Menge kleiner und grosser Intercellularräume gebildet. Die Zellen enthalten Amylum und Drusen von oxalsaurem Kalk. Die Gefässbündel sind collateral und bilden einen von Markstrahlen durchbrochenen Ring. Das einzelne Gefässbündelpaar erscheint wie zwei mit den flachen Seiten auf einander liegende Kegel. Die Markstrahlen sind 2—8 Reihen breit, besitzen in radialer Richtung gestreckte Zellen. Ausgezeichnet ist das Rhizom durch einen hohen Gehalt an oxalsaurem Kalk und Gerbstoff. Zur Fixirung des letzteren auf den Ablagerungsstellen wurden Wurzelstücke in einer wässerigen Lösung von Kaliumdichromat macerirt. Der Gerbstoff befindet sich ausschliesslich in den parenchymatösen Zellen des Markes, der Markstrahlen, der Rinde und Gefässbündel, dagegen konnte kein Gerbstoff in den Tracheïden nachgewiesen werden. Die einzelnen Bestandtheile: Stärke, oxalsaurer Kalk und Gerbstoff kamen stets in besonderen Zellen vor. — Die nach der üblichen Extractionsmethode ausgeführte chemische Analyse ergab folgende Resultate: Petroläther löste 0,445 %, Aether 2,885 %, Alkohol

1) Comptes rendus Oct. 1892. 498.
2) durch Pharm. Zeitschrift für Russland 1894, XXXIII, 165 u. 181.

13,947 %, Wasser 0,68 % Pflanzenschleim und 19,717 % Gerbstoff. Der Gehalt an Glykose betrug 0,45 %, der Stärkemehlgehalt 29,52 %. Ausserdem wurden bestimmt Parabin 0,86 %, oxalsaurer Kalk 1,1 %, Eiweissstoffe 10,171 %, Gallussäure 0,447 %. Der Farbstoff gab die Reactionen der Protocatechusäure. Der Gerbstoff der Natterwurzel giebt in Lösungen von Eiweissstoffen einen viel lockeren, langsamer entstehenden Niederschlag als Tannin. Er hat ferner eine $2^1/_2$ Mal schwächer gerbende Wirkung auf Leder wie Tannin; die Diffusionskraft durch Thierblase ist dagegen 7 Mal stärker. In diesen, von dem Tannin abweichenden Eigenschaften des Gerbstoffes der Natterwurzel sucht Verf. die Erklärung der Thatsache, dass letztere die reine Gerbsäure an Wirkung übertrifft. Die feste Bindung, welche zwischen dem Gerbstoff der Natterwurzel und dem färbenden Princip dieser Droge existirt, verursacht eine langsame Assimilation der Gerbstoffverbindungen mit den Eiweissstoffen und ermöglicht das Einnehmen von grösseren Dosen, ohne Störungen der Verdauung hervorzurufen. Unverkennbare therapeutische Vorzüge liegen ferner in der grossen Diffusionskraft und schwachen gerbenden Wirkung, da die Schleimhaut des Magens weniger angegriffen wird. Die antiseptische Kraft desselben ist der des Tannins gleich. Die geeignetste Form der Anwendung für die Therapie ist ein Infuso-Decoct (15,0 auf 180,0 Wasser). Dieses Präparat enthält ca. 1,0 an Gerbstoffen, und wird esslöffelweise stündlich genommen. In Pulverform können 0,6 g 2—6 Mal täglich Erwachsenen gegeben werden. Das Präparat ist überall zu empfehlen, wo eine Stärkung der Gewebe oder Hemmung der zu grossen Ausscheidungen aus dem Organismus nothwendig sind.

Polygonum sachaline wird als neues Futtermittel für Pferde und Rindvieh empfohlen. Die Pflanze stammt von der Insel Sachalin und ist nach Europa verpflanzt worden [1]).

Rheum. Die *Rhabarbercultur in Grossbritannien* ist schon recht alt und reicht bis 1762 zurück, zu welcher Zeit Mounsey eine Quantität Rheumsamen aus Russland nach England sandte. Schon am Ende des 18. Jahrhunderts wurde die Cultur in grossem Maassstabe in Banbury betrieben und 1789 erhielt Hayward dafür die silberne, 1794 die goldene Medaille der Society of Arts. 1811 gelangten die Pflanzungen nach Hayward's Tode in den Besitz der Familie Usher. In dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts wurde in England sowohl in der Privatpraxis als in den Hospitälern fast ausschliesslich englischer Rhabarber benutzt, für dessen Gleichwerthigkeit mit dem chinesischen sich verschiedene bedeutende Aerzte jener Zeit, wie Falconer, Parry und Fothergill aussprachen. Dass der englische Rhabarber in Misscredit gerieth, hat nach R. Usher [2]) darin seinen Grund, dass verschiedene Varietäten sich durch die Forpflanzung mittelst Samen bildeten.

1) Südd. Apoth. Ztg. 1894; durch Pharm. Centralh. 1894, 123.
2) Pharm. Journ. Transact. 1894, 200.

Ob ursprünglich Rheum palmatum oder Rheum undulatum gebaut wurde, ist nicht mehr zu ermitteln. Seit 1867 ist durch Hanbury Rheum officinale eingeführt worden. Schon seit 30 Jahren hat Usher die Fortpflanzung durch Samen gänzlich vermieden und es ist ihm dadurch gelungen, Pflanzen, die überhaupt nicht zur Blüthe gelangen, und welche ein gleichmässiges Product liefern, zu erhalten. Eine Verbesserung der Qualität der englischen Radix Rhei ist ferner dadurch erzielt worden, dass man an Stelle des Trocknens in künstlicher hoher Temperatur graduelles Trocknen durch Ströme atmosphärischer Luft gesetzt hat, wodurch die Wurzel stark verdichtet und weniger porös wird und ein dem chinesischen Rhabarber ähnliches Aeussere erlangt. Die anfangs nur zehn Morgen betragende Landfläche zur Rhabarbercultur ist auf mehr als vierzig gestiegen, und selbst diese Ausdehnung genügt nicht mehr, um den vom Auslande kommenden Aufträgen für geschälten englischen Rhabarber zu genügen. Für Amerika ist dieser ein ständiger Handelsartikel geworden; ein Theil geht nach Odessa und kehrt wahrscheinlich von dort als chinesischer Rhabarber nach England zurück. Erwähnt sei hier, dass die Frage, ob geschälter oder ungeschälter Rhabarber zweckmässiger sei, neuerdings von B. S. Procter [1] im Einklange mit der allgemeinen Annahme, dass die äussere Schicht des Rhabarbers grössere Mengen activer Substanz einschliesse, durch eine neue Analyse beantwortet zu sein scheint. Wenigstens sind die in Alkohol und verdünntem Alkohol löslichen Principien in der Aussenschicht reichlicher vorhanden. Nach der an gutem chinesischen Rhabarber ausgeführten Untersuchung giebt Rhabarber ab an:

	Aussenschicht	Innenschicht
Spiritus	39,00	42,70
„ 2, Aq. 1 .	8,60	5,05
„ 1, „ 2 .	1,36	1,00
Wasser (kalt) . .	0,60	0,90.

Das riechende Princip der Wurzel liess sich mit Chloroform extrahiren, ohne die Wirksamkeit der Droge zu beeinträchtigen. Derartig behandeltes Pulver nimmt in Folge der Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit den Geruch bald wieder an. Eine einfache Methode zur Bestimmung des pharmakognostischen Werthes ist noch nicht aufgefunden. Chrysophansäure lässt sich sowohl in der getrockneten als in der frischen Droge nachweisen. Extrahirt man die Chrysophansäure durch Behandeln der Droge mit Benzol, so findet bald unter dem Einfluss der Luft, des Wassers oder Alkali eine weitere Bildung derselben statt. Fett ist ein natürlicher Bestandtheil der Droge, in keinem Fall ist indessen der Gehalt so hoch wie in der Handelsdroge.

Rumex hymenosepalus. Die unter dem Namen *Canaigre* bekannte Ampferart, deren getrocknete Wurzel etwa 33¹/₃ % Gerbsäure enthält, liefert in ihrer Heimath in wildem Zustande 1—4

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, Sept. 22, 238.

Tons, in seltenen Fällen 5 Tons auf den Morgen, bei sehr einfacher Cultur und mässiger Bewässerung 10—20 Tons. Da der Tanningehalt den der besten Eichen übersteigt, hat die Versuchsstation der Vereinigten Staaten Versuchsfelder eingerichtet, um den Einfluss der Trockenheit und guter Bewässerung auf den Ertrag zu untersuchen. In Deming (Neu-Mexiko) ist auch eine Fabrik zur Extraction eingerichtet und das Product verschiedenen Gerbereien in den Vereinigten Staaten und in England mitgetheilt worden [1]).

Ranunculaceae.

Aconitum. Ueber die *Werthbestimmung der Tubera und Folia Aconiti* s. S. 15.

Dass es neben den Napellusalkaloïden davon vollkommen verschiedene Aconitbasen giebt, lehrt eine Studie, welche H. V. Rosendahl [2]) unter Dragendorff und Kobert über die meist als Varietät von Aconitum Lycoctonum betrachtete nordische blaublühende Aconitart, *Aconitum septentrionale* Koelle, ausgeführt und in seiner Stockholmer Doctordissertation (Farmakologiska Undersökningar beträffande Aconitum septentrionale Kölle. Stockholm) veröffentlicht hat [2]). Die bezüglich der chemischen Bestandtheile dieser blaublühenden Art erhaltenen Resultate lassen wohl keinen Zweifel, dass man Aconitum Lycoctonum und A. septentrionale als zwei verschiedene Arten anzusehen hat, wofür übrigens auch die botanischen Charaktere ausreichende Basis geben. Nach früheren Untersuchungen von Dragendorff enthalten die unterirdischen Theile der gelbblühenden Species die Alkaloïde Lycaconitin (Schmelzp. 116,4°, in 16 Th. Aether löslich) und Myoctonin (Schmelzp. 143,6° C., in 80 Th. Aether löslich), die keine charakteristischen Identitätsreactionen besitzen und bei Erhitzen mit Alkalien als Zersetzungsproducte ein krystallisirendes Alkaloïd Lycoctonin und eine eigenthümliche stickstoffhaltige Säure, die Lycoctoninsäure, welche in rhombischen Tafeln krystallisirt und mit Eisenchlorid rothbraune Färbung giebt, liefern. Beide Lycoctonumalkaloïde bilden mit Brom Dibromsubstitutionsproducte und besitzen die nämliche giftige Wirkung, indem sie nach vorausgehendem Erregungsstadium die peripheren motorischen Nerven lähmen. Dagegen finden sich in Aconitum septentrionale drei Alkaloïde, ein krystallisirendes, als Lappaconitin bezeichnetes und zwei amorphe, Septentrionalin und Cynoctonin, welche beide bei Zersetzung mit Alkali weder ein krystallinisches Alkaloïd noch eine stickstoffhaltige Säure geben. Alle drei Alkaloïde haben charakteristische Farbenreactionen, die keinem anderen Aconitalkaloïde zukommen. Das Lappaconitin, dem Rosendahl die Formel $C_{34}H_{48}N_2O_8$ beilegt, krystallisirt in wohl ausgebildeten hexagonalen Prismen. Es schmeckt bitter, nicht scharf, schmilzt bei 201°, löst sich in 126 Th. Alkohol, 330 Th. Aether und

---

1) durch Pharm. Ztg, 1894, 548. 2) ebenda 203.

1470 Th. Wasser. Die Lösungen fluoresciren rothviolett und sind rechtsdrehend. Mit Brom giebt es Tribromlappaconitin, mit Vanadinschwefelsäure anfangs gelbrothe, später smaragdgrüne Farbe. Beim Erhitzen mit Alkalien liefert es als Zersetzungsproducte ein bei 88° schmelzendes, in Aether leicht lösliches Alkaloïd, eine in Aether schwerlösliche, bei 106° schmelzende Base und eine stickstofffreie, in langen, haarfeinen Nadeln krystallisirende Säure, die sich mit Eisenchlorid blauviolett färbt. Alle diese Zersetzungsproducte sind ungiftig, während das Lappaconitin selbst ein heftiges Krampfgift ist, das Warmblüter durch Lähmung der Athmung, Kaltblüter durch Herzlähmung tödtet. Noch heftiger als Krampfgift wirkt das Cynoctonin, dem die Formel $C_{36}H_{55}N_2O_{13}$ beigelegt wird, ein amorphes, höchst unbeständiges hygroskopisches Alkaloïd von schwach bitterem Geschmacke, das bei 137° schmilzt. Es ist rechtsdrehend und löst sich leicht in Alkohol und Wasser (1 : 23), schwer in Aether (1 : 1373). Die Lösungen fluoresciren nicht. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es tief rothbraune Färbung. Mit rauchender Salpetersäure zur Trockne eingedunstet giebt es einen Rückstand, der mit alkoholischer Kalilösung sich anfangs blutroth, später rothbraun färbt. Das Septentrionalin, $C_{31}H_{48}N_2O_9$, bildet ein bitterschmeckendes und nachher local anästhesirendes, weisses oder gelblichweisses Pulver. Schmelzpunct 128,9°. Alkaloïd und Salze sind rechtsdrehend. Ersteres löst sich in 1,7 Th. Alkohol, 2,1 Th. Aether und 58 Th. Wasser; die Lösungen fluoresciren nicht. In frisch bereiteter Furfurolschwefelsäure löst sich Septentrionalin mit kirschrother Farbe. Die durch Fällung der Aetherlösung des Alkaloïdes mit concentrirter Salpetersäure erhaltene Salpetersäureverbindung bildet ein schneeweisses, lockeres, hygroskopisches Pulver. Bei Substitution mit Brom entsteht Tribromseptentrionalin. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht eine der bei gleicher Behandlung aus dem Lappaconitin resultirenden Säure in allen Puncten gleiche Säure und zwei amorphe Alkaloïde, von denen eines in Aether schwer löslich ist und bei 105°, das andere in Aether leicht lösliche bei 88° schmilzt. Die in Aether schwer lösliche Base ist ein Krampfgift, die andere gleicht in ihrer Wirkung dem Septentrionalin, wirkt aber schwächer. Septentrionalin wirkt auf die sensiblen Nervenendigungen und hierauf nach Art des Curare auf die peripheren Nervenendigungen lähmend und tödtet Warmblüter durch Paralyse der Athemmuskeln. — Die Arbeit Rosendahl's enthält ausser dem chemisch-physiologischen Theil auch eine detaillirte Darstellung der botanischen Verhältnisse von Aconitum septentrionale, das in Schweden fast ausschliesslich in Lappland sich findet, während es in Russland bis zum Gouvernement Perm und in Norwegen ebenfalls weit südlicher angetroffen wird. Die Pflanze imponirt da, wo sie in Thalsenkungen vorkommt, durch ihre, oft 2 m übersteigende Höhe und ihr üppiges Laub. Der überwinternde Wurzelstock verläuft oft etwas schräg und bildet nach aufwärts einen oder bisweilen mehrere kräftig

ausgebildete, saftreiche und fleischige, knollige Anschwellungen von etwa 5—6 cm Länge und bis 12 cm Dicke. Diese Tubera sind bisher bei Aconitum septentrionale übersehen worden, bildet aber ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen A. septentrionale und A. Lycoctonum, bei welchem jede Andeutung von Knollen fehlt und dessen unterirdische Theile mehr faserig und unverhältnissmässig kleiner sind, wie sich überhaupt unser Lycoctonum, wie Rosendahl mit Recht sagt, zu dem blau blühenden Sturmhute Lapplands wie ein Zwerg zum Riesen verhält. Andere Merkmale, welche in der That die Trennung der beiden Species nothwendig machen, betreffen Stiel, Blätter und Blumen. Bei Aconitum Lycoctonum Willd. ist der Stiel solid, rothbraun, die Blätter sind glatt, die Sägezähne kurz, nicht zugespitzt, die kurz gestielten, gelben Blumen haben einen geraden, vorn in einen schmalen, rinnenförmigen, stets niedergebeugten, verdickten und resistenten Schnabel ausgehenden Helm. Bei A. septentrionale ist der Stiel hohl, grün, die Blätter sind dichtbehaart, die Sägezähne länglich, zugespitzt, die Blumen langgestielt, violett, leicht schwefelgelb (f. lutescens) oder gesprenkelt (f. versicolor), der Helm gekrümmt, nach vorn in eine dünne Spitze auslaufend, welche bei fortschreitender Entwicklung der Blume sich abplattet und nach oben liegt.

Hydrastis canadensis. Eine eingehende *botanische Mittheilung über Hydrastis canadensis* verdanken wir Pohl [1]). Der Verfasser verfolgt mit dieser Arbeit den Zweck, die Anatomie und Morphologie der Hydrastis mit Hülfe frischen Materiales und damit die zum Verständniss der Droge nothwendigen Thatsachen festzustellen.

In Nordamerika erfreut sich die Hydrastis unter den Namen Golden seal, Yellow root, Orange-root, Yellow Puccoon, Indian paint, Ohio Curcuama etc. seit Jahrhunderten wegen bestimmter Eigenschaften und wegen ihr zugesprochener Heilkräfte einer ausgebreiteten medicinischen Verwertung. Die Pflanze ist der Anatomie der Blätter nach eine ausgesprochene Schattenpflanze und kommt nur in feuchten Wäldern vor. Eintritt starker Besonnung, etwa nach Fällen der schützenden Bäume, genügt, um sie in wenigen Jahren zum Aussterben zu bringen. Ihrer geographischen Verbreitung nach ist sie häufig in den nordamerikanischen Staaten Ohio, Indiana, Kentucky, West-Virginia, Georgia und Carolina, weniger häufig in Illinois, Arkansas, Tenessee. Cincinnati ist der Hauptstapelplatz für die Droge. Die keine Blüthe tragende Pflanze zeigt in Folge der Grösse des einzigen, an jedem Rhizomzweig stehenden Laubblattes einen Habitus, welcher durchaus von dem der blühreifen Pflanze verschieden ist. Die Pflanze blüht Ende April, Anfang Mai. Das blühreife Exemplar treibt aus jedem seiner jüngeren Rhizomzweige eine mit zwei Laubblättern versehene Axe. Nach eingehenden Mittheilungen über die Morphologie der Pflanze bespricht Verf. die Anatomie des Rhizoms.

1) Biblioth. botan. 1894, Heft 29; Apoth. Ztg. 1894, 583.

Die Rhizome tragen bis 40 cm lange, 1/2—1 1/2 mm dicke, sich spärlich verzweigende Nebenwurzeln. Man sieht unter der dünnen Epidermis ein grüngelbes Parenchym, das ein centrales Leitbündel von der Breite des Drittels des Durchmessers umschliesst. Die Vertheilung des Berberins wird an den Schnitten frischer Wurzeln, die man, um die Zellen nicht zu verletzen, dicker als sonst ausführt und nur oberflächlich mit Wasser abspült, durch die Farbe leicht ersichtlich. Das Berberin findet sich sowohl in den Wurzeln mit primärem wie mit secundärem Bau fast ausschliesslich in den Zellsaftvacuolen der Hypodermis — der Endodermis — und vereinzelter dicht an die Tracheenstränge angeschmiegter Parenchymzellen abgelagert. Die Gefässe sind berberinfrei. Die die Parenchymzellen dicht füllenden Stärkekörner liegen theils einzeln, theils zu 2—4 in einem Chromatophor, wodurch sie theilweise mit schiefen Kanten versehen werden; ihr Durchmesser beträgt 0,005 bis 0,01 mm. Der in verschiedener Stärke entwickelte Kork, aus Tafelzellen gebildet, führt auf ein schmales, meist nur eine Zellschicht breites Korkcambium; unterhalb desselben folgt eine 1—2 Zelllagen breite, etwas stärkere Zellwände besitzende Parenchymzone und unter dieser den ganzen übrigen Querschnitt ausfüllend, das eigentliche dünnwandige, grossmaschige Parenchym. Etwa 1—1,5 mm von der Korkschicht folgt ein Leitbündelcylinder aus 11—12 einzeln stehenden durch breite Markstrahlen geschiedenen Leitbündeln. Ein zusammenschliessendes Cambium fehlt. Die collateral offenen Leitbündel tragen in einzelnen Fällen vor den Siebsträngen einzelne Sklerenchymfasern. Die peripheren Gefässe des Holztheiles, sowie einzelne im Centrum derselben sind mit einer homogenen Füllmasse ausgefüllt. Die Gefässe sind kurzgliedrige, spitz zulaufende Tracheen mit gehöften Tüpfeln. Die an der Peripherie der Holzstränge befindlichen Tracheen besitzen im Vergleich mit den nach Innen zu gelagerten ein weites Lumen. Die Zwischenwände der Tracheen sind kreisförmig durchbrochen, so dass nur ringförmige Leisten die Grenzen der Einzelglieder bezeichnen. Das Rhizom ist ausserordentlich reich an Berberin führenden Parenchymzellen; dieselben finden sich dicht unter dem Korkcambium in grosser Menge, dann über Rindenparenchym und um die Gefässe zerstreut. Der reife Samen ist elliptisch, etwa 1,5 mm lang, von blauschwarzer Farbe. Charakteristisch für ihn sind die mit Pigment erfüllten dickwandigen, langgestreckten, an die Palissadenzellen der Leguminosensamen erinnernden Epidermiszellen mit einer fast genau die Zellmitte einnehmenden tüpfelartigen Verdünnung der Zellwandlamellen. Im Flächenschnitt erscheinen diese Epidermiszellen scharf polygonal, mit geschichteter Wand und kleinem Lumen versehen. Unter der Epidermis folgt eine aus quergestellten, pigmentirten Zellen dicht gefügte Schicht, der eine aus 3—4 Zelllagen gebaute, schliesslich eine aus zusammengefallenen Zellen bestehende Membran folgt. Die Endospermzellen enthalten Eiweisskörner, sowie Fett in Tropfenform. — Zur Stellung der Hydrastis in der Familie der Ranunculaceen

bemerkt der Verf., dass sich dieselbe am besten in die von Prantl aufgestellte Gruppe der Paeonieae einreihen lässt, welche durch die Samenverhältnisse charakterisirt wird: Glaucidium-Hydrastis-Paeonia oder mehr den anatomischen und physiologischen Verhältnissen Rechnung tragend nach dem Eichler'schen Schema neben Thalictrum gestellt werden müsste. — Die käufliche, unter dem Namen Rhizoma Hydrastis canadensis in den Handel gebrachte Droge besteht aus der ganzen Pflanze mit Ausnahme des terminalen Achsenstückes und der Laubblattspreiten, also aus Rhizom, Nebenwurzeln, Blattstielen, oberirdischen Achsenstücken, sowie den Resten der Niederblätter. Als Verfälschung der Hydrastis werden folgende Wurzeln angegeben: Aristolochia serpentaria, Cypripedium, Senega, Collinsonia, Jeffersonia, Trillium, Stylophorum diphyllum. Von diesen sind Trillium, Cypripedium, Senega, Collinsonia, Stylophorum leicht durch ihre im ganzen Habitus von Hydrastis verschieden gestalteten Rhizome erkennbar. Serpentaria ist durch den Mangel an Berberin, Kleinheit der Dimensionen des Rhizoms, ganz abgesehen von den ausgesprochenen mikroskopischen Differenzen, ebenfalls auf den ersten Blick von Hydrastis unterscheidbar. Hingegen hat Jeffersonia Aehnlichkeiten mit Hydrastis, die eine Verfälschung mit Hydrastis sehr leicht ermöglichen. Jeffersonia diphylla Pers. ist eine nordamerikanische Berberidee. An dem kurzen, vielgliederigen, sympodialen Rhizom trägt der letzte Jahrestrieb 5—6 einzelne, am Rhizom inserirende langgestielte, durch einen tiefen Spalt in zwei nicht ganz symmetrische Hälften zerfallende Blätter und die mit der Blüthe abschliessenden oberirdischen Axen. Blattstiel und Rhizom sind gelb gefärbt. Der Farbstoff ist indessen kein Berberin und fehlt in den Parenchymzellen gänzlich. Das Rindenparenchym enthält grosse Steinzellennester, die Blattstiele besitzen einen Sklerenchymring, die Parenchymzellen sind dickwandiger, die Stärkekörner meist doppelt so gross als bei Hydrastis. Handelt es sich darum, in einem Pulver die Elemente der Hydrastis zu finden, so können die kurzgliederigen, mit gehöften Tüpfeln versehenen Tracheen, die starkwandigen mit 0,005—0,01 mm Durchmesser besitzenden kleinen Stärkekörner erfüllten Parenchymzellen, die polyedrischen Korkzellen zur Diagnose herangezogen werden. Nach den Angaben von Mohr ist Hydrastis die in Amerika am meisten verbrauchte Arzneipflanze, indem jährlich über 40,000 Pflanzen zu Fluidextract verarbeitet werden. Dieser ausserordentliche Consum bedingt, dass die Pflanze in gewissen Landschaften z. B. Alabama, wo sie früher sehr häufig war, fast ganz ausgestorben und eine Preissteigerung der Droge voraussichtlich ist. Die Frage des Anbaues in Europa liegt also nahe. Da die Rhizome, etwa im Herbst der Erde entnommen, den Transport gut vertragen, bei uns bis zur Samenbildung gedeihen, wofern der Boden nur feucht, der Standort schattig ist, sich stark vermehren, ohne einer besonderen Pflege zu bedürfen, so ist ihre Anpflanzung leicht durchführbar und zu empfehlen.

Thompson[1]) fand in verschiedenen *Hydrastiswurzel*mustern im Durchschnitt 3,48 % Berberin, sowie gewichtsanalytisch 2,47 % und maassanalytisch 2,25 % Hydrastin. In verschiedenen Mustern von nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika bereiteten Hydrastis-Fluidextract fand er im Durchschnitt 2,19 % Berberin, sowie gewichtsanalytisch 1,71 % und maassanalytisch 1,82 % Hydrastin. Thompson folgert, dass ein normal bereitetes Fluidextract nicht weniger als 2 % Hydrastin enthalten solle. Jedenfalls wäre es dringend erwünscht, wenn die nächste Ausgabe des Deutschen Arzneibuches einen Minimal-Hydrastingehalt fordern würde, denn heute sind Präparate im Handel, die sich als officinell bezeichnen, aber gegenüber anderen nicht halb so wirksam sind.

Ueber eine *Verunreinigung der käuflichen Hydrastiswurzel durch eine Cypripedium-Art*, wahrscheinlich C. pubescens, welche schon früher als Beimengung der Senegawurzel beobachtet worden ist, berichtet A. Vogl[2]). Die Wurzel von C. pubescens, welche in den Vereinigten Staaten arzneilich verwendet wird, stellt einen schiefen knorrigen, geringelten, ästigen Wurzelstock dar, welcher oben mit dicht stehenden scheibenrunden, schüsselförmig eingesunkenen Stempelnarben, vorne allenfalls noch mit einer Stempelknospe versehen, seitlich und unten mit zahlreichen cylindrischen, wurmförmig gekrümmten, 1—2 mm dicken, brüchigen braunen Nebenwurzeln besetzt ist. Der kreisrunde Querschnitt der letzteren zeigt als Kern ein centrales radiales Gefässbündel, welches von einer einfachen Endodermis umsäumt, von einer breiten grosszelligen, nach aussen mit einer braunen Zellschicht abschliessenden Rinde umgeben ist.

Ueber die *Werthbestimmung der Hydrastiswurzel* s. S. 14.

Resedaceae.

Ueber den *Sitz der activen Principien bei den Resedaceen* hat L. Guignard[3]) Untersuchungen angestellt. Man kann aus der Wurzel der einheimischen Reseda-Arten eine ähnliche scharfe Verbindung erhalten, wie aus den Samen des schwarzen Senfs. Es liegt also die Vermuthung nahe, dass die Localisation in derselben Weise angelegt ist, wie bei den Cruciferen etc. Die abweichenden Resultate, welche Spatzier erhalten hat, haben den Verfasser veranlasst, die Resedaceen genauer zu studiren. Diese Untersuchungen haben ergeben, dass in der Wurzel, im Stamm und Blatt der einheimischen Reseda-Arten wohl charakterisirte Myrosinzellen vorhanden sind. In dem reifen Samen sind dieselben nicht aufzufinden, obgleich der Versuch die Anwesenheit des Fermentes klar beweist. Wahrscheinlich werden die Myrosinzellen im unreifen Samen aufgefunden werden. Das Glykosid findet sich überall in der Wurzel, und die Bildung des ätherischen

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 280. 2) durch Apoth. Ztg. 1894, 955. 3) Compt. rend. 1893, T. 117. 861.

Oeles findet auch bei den Resedaceen erst bei Gegenwart von Wasser statt.

Rhamnaceae.

Rhamnus Purshiana. Aeltere Rinde besitzt, ähnlich wie unsere deutsche Frangula, zunehmend mit der Zeitdauer der Lagerung, eine angenehmere, von Nebenerscheinungen freie Wirkung [1]).

Zizyphus. Aus Australien hat der botanische Garten in Kew Früchte eines Strauches erhalten, den die Eingeborenen mit Erfolg bei Diarrhöe verwenden sollen. Die von L. G. Browne [2]) gesammelten Früchte wachsen im nördlichen Theile von Centralaustralien. Wahrscheinlich handelt es sich um eine kleinfrüchtige Art von Zizyphus, die Z. Oenophia Mill. sehr nahe steht. Die letztgenannte Art wird als Tonico-Adstringens in Ostindien und Java bei Laxität des Darmcanals gebraucht. Auch von dem echten Jujubendorn, Zizyphus Jujuba Lam., wird die Rinde bei Diarrhöen benutzt und wahrscheinlich enthält die Rinde aller Zizyphusarten Gerbstoff, auf dessen Wirkung der Heileffect beruht.

Rosaceae.

Ueber die Bestandtheile der *Flores Koso* hat Max Leichsenring [3]) eine eingehende Arbeit geliefert, durch welche zunächst die Frage entschieden werden sollte, ob das Kosin ein wirksamer Körper ist, und ferner sollte auch das Kosin selbst von neuem untersucht und ermittelt werden, ob und in welcher Weise es sich aus den Kosoblüthen isoliren lässt. Schliesslich wollte Verf. untersuchen, welche anderen Bestandtheile ebenfalls aus der Mutterdroge zu gewinnen wären.

Bezüglich des Kosins kam Verf. zu der Ueberzeugung, dass es der wirksame Bestandtheil der Flores Koso nicht sein kann; denn es ist in schwach alkalischen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich und war auf Frösche absolut wirkungslos. — Die mit Bleichromat ausgeführte Elementaranalyse des Kosins führte zu dem Ergebniss, dass demselben nicht die Formel $C_{31}H_{38}O_{10}$ sondern $C_{23}H_{30}O_7$ zukommt. Beim Behandeln des Kosins mit Schwefelsäure lassen sich zwei Moleküle Buttersäure abspalten. Weitere Spaltungsproducte konnten nicht genauer charakterisirt werden. Aus dem Verhalten des Kosins gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid kann auf ein Vorhandensein von Hydroxyl-Gruppen nicht geschlossen werden.

Zur Untersuchung der Frage, wie das Kosin aus den Flores Koso erhalten wird bezw. welche anderen Bestandtheile aus der Droge noch zu gewinnen sind, schlug der Verf. folgendes Verfahren ein:

---

1) Geschäftsber. von Caesar u. Loretz 1894, Sept.
2) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1257, 73.
3) Archiv der Pharm. 1894, 50.

Ein Kilogramm gepulverter Kosoblüthen wurde mit Aether erschöpft, wodurch 25 % einer dunkelgrünen, dickflüssigen Masse erhalten wurden. Dieselbe war, wie Froschversuche erwiesen, stark giftig, während der Rückstand gänzlich unwirksam war. Aus dem ätherischen Extract liess sich der wirksame Stoff durch Petroleumäther ausziehen und hinterblieb als eine harzähnliche grüne Masse, welche beim Erwärmen in Spiritus vollständig löslich war. Beim Erkalten schied sich eine fettähnliche Masse aus, welche unwirksam war. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren eine grüngefärbte harzartige Masse, welche in Aether gelöst und dann mit 25 %ig. Sodalösung ausgeschüttelt wurde. Hierbei wurde der wirksame Stoff an das Natron gebunden und konnte durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Behandeln mit Aether wieder gewonnen werden. Nach dem Verdunsten des Aethers resultirte ein braunes klebriges Harz, welches nach längerem Verweilen im Vacuum weisse, seidenglänzende Nadeln absetzte, für welche der Verf. den Namen *Protokosin* vorschlägt. Dieser Körper ist auf Frösche gänzlich unwirksam. Er schmilzt bei 176° C., ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff und Aceton, sowie auch in kochendem Weingeist, schwerer in kaltem Alkohol. In Wasser ist er unlöslich. In seinen Reactionen zeigt das Protokosin grosse Aehnlichkeit mit dem Kosin. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{29}H_{38}O_9$.

Jener harzartige Körper, aus welchem das Protokosin auskrystallisirt war, wurde nun mit 10 %ig. Sodalösung ausgeschüttelt und mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wodurch eine voluminöse Fällung gelblicher Flocken stattfand, die abcolirt und von Neuem in derselben Weise behandelt wurden. Der Niederschlag wurde endlich über Schwefelsäure getrocknet und liess sich leicht zu einem feinen stäubenden, nur wenig gelblich gefärbten Pulver zerreiben. Aus 1 kg ätherischen Extractes (= 4 kg Kosopulver) resultiren ca. 100 g dieses Körpers, der sich bei Froschversuchen als intensiv wirksam erwies: 0,004 g bewirkten nach 10 Min. Lähmung, nach 25 Min. den Tod.

Der Verf. nennt diesen Körper Kosotoxin und bestimmte durch Elementaranalyse die Formel desselben auf $C_{26}H_{34}O_{10}$. Das Kosotoxin schmilzt bei 80° C. und ist nicht krystallinisch zu erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, ist aber unlöslich in Wasser. Im Gegensatz zu Kosin ist es auch in den wässerigen Lösungen der Alkalicarbonate ohne Schwierigkeit löslich. Im Uebrigen zeigt das Kosotoxin in seinen Reactionen grosse Aehnlichkeit mit dem Kosin. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Ferrichloridlösung sofort tief dunkelbraunroth gefärbt, welche Färbung aber auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure vollständig wieder verschwindet.

Durch Kochen des Kosotoxins mit Barythydratlösung erhielt der Verf. 15 % eines krystallinischen Körpers, welcher in allen

Eigenschaften auch bezüglich seiner elementaren Zusammensetzung mit dem Kosin „Merck" übereinstimmte.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Bedingungen, unter denen das Kosin aus dem Kosotoxin entsteht, zusammen mit der Unmöglichkeit, es durch weniger eingreifende Behandlung der Mutterdroge aus denselben zu isoliren, machen es im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass es ein präformirter, d. h. natürlicher Bestandtheil der Flores Koso ist.

2. Das constante Auftreten des Isobuttersäuregeruches und reichlicher Mengen amorpher rothbrauner Nebenproducte sprechen dafür, dass die chemische Umwandlung des Kosotoxins in Kosin kein sehr einfacher Vorgang ist, wie denn auch vor der Hand der Vergleich der elementaren Zusammensetzung und der Molekulargewichte beider Körper einfache Beziehungen derselben, wie z. B. die eines Hydrates zu einem Anhydrid nicht erkennen lassen.

Verf. beabsichtigt die Untersuchung des Kosotoxins etc. fortzusetzen.

Auf dem Londoner Drogenmarkte sind neuerdings verschiedene Posten *loser Kosoblüthen* zum Verkaufe offerirt. Sie enthalten ausser zerbrochenen weiblichen Blüthen beträchtliche Mengen männlicher Blüthen beigemengt, die sich leicht durch ihre geringe Grösse, ihre rundliche Form und das Vorhandensein zahlreicher wohlgeformter Staubfäden erkennen lassen [1]).

Rubus villosus. Die Rinde dieser Rubus-Art, in Nordamerika „black berry bark" genannt, wurde von Hermann Harms [2]) bezüglich des im Jahre 1889 von Krauss dargestellten Villosins und des Gerbstoffs näher untersucht. Das Darstellungs-Verfahren des Villosins besteht in der Hauptsache in einer Alkoholextraction. Der Körper war gelblich weiss und verbrannte auf dem Platinblech vollständig mit gelblicher Flamme. Es ist löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, spärlich in Wasser und Aether und unlöslich in Chloroform. Alkalihydrate lösen dasselbe mit gelber Farbe. Nur die alkoholische, nicht aber die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt. Schwefelsäure färbt zunächst braun, auf Zusatz einiger Tropfen Wasser entsteht eine violette bis tiefblaue Farbe. Das durch Einwirkung von Salzsäure erhaltene Zersetzungsproduct war krystallinisch, unlöslich in Aether und Chloroform, wenig löslich in kaltem oder heissem Wasser, mehr in Alkohol. Bei 265° schmolz die Substanz noch nicht. Sowohl die wässerige als alkoholische Lösung wurden durch Bleiacetat gefällt. Fehling'sche Lösung wurde nur schwach reducirt. Auch Krauss hatte diesen Körper bereits dargestellt und ihm den Namen Villosinsäure gegeben. Die weiteren Untersuchungen des Villosins charakterisirten dasselbe als ein Glykosid von der Beschaffenheit der Saponine. — Der Tanningehalt der Rinde betrug,

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 288 (s. auch Jahresber. 1893, 160 über den Nachweis männlicher Blüthen). 2) Amer. Journ. Pharm. 1894, 580.

auf trockene Droge berechnet, 14,03—18,91 %. Das Tannin bestand aus einer harten, harzigen Masse von dunkelbrauner Farbe und schwachem Geruch. In Wasser war es reichlich löslich und gab mit Alkali eine tief rothbraune Farbe. In Aether und Essigäther ist das Tannin nur spärlich löslich, in Benzol und Aceton ist es unlöslich. Eisenchlorid giebt eine dunkelgrüne Farbe. Durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether wurde Gallussäure erhalten, welche mit Cyankalium eine hellrothe Farbe gab. Durch Erhitzen auf 160° C. wurde das Tannin in Pyrogallol übergeführt. Durch Einwirkung von Säuren erhielt Verf. Gallus- und Ellagsäure.

Rubiaceae.

Asperula odorata. Ueber eine *Verfälschung des Waldmeisters* mit Waldstern, dem Kraute von Galium silvaticum L., berichtet J. Nevinny [1]). In der älteren Litteratur ist auf die Möglichkeit einer solchen Verwechselung hingewiesen, in der neueren Litteratur scheint das thatsächliche Vorkommen derselben nirgends hervorgehoben zu sein. Der allgemeine Eindruck beider Pflanzen ist schon ein verschiedener: Galium silvaticum erscheint zart und hinfällig, Asperula odorata — ungefähr dasselbe Alter vorausgesetzt — kräftiger und dauerhafter.

Cinchonacultur in Madras [2]). Die Gesammtfläche der in Privatbesitz befindlichen Cinchona-Anpflanzungen beträgt 480701 Acres, welche 3445375 reife und 991766 unreife Bäume enthalten. Der jährliche Ertrag beläuft sich auf 1203859 lbs. Rinde. Viele Pflanzer sehen sich indessen durch das Fallen der Rindenpreise veranlasst, aus den jüngeren Plantagen die Chinabäume zu entfernen und Kaffee anzupflanzen. Nur in den Nilgiris, Malabar und Madura wird streng an der Cinchona-Cultur festgehalten. Es sind unter Cultur in den

	Acres	reife Bäume	unreife Bäume	jährliche Ernte
Nilgiris	286006	1830850	672166	550460 lbs.
Malabar	1907	1570275	319000	653399 „
Madura	40	44250	—	— „

In den Nilgiris wird hauptsächlich C. officinalis, in Malabar C. succirubra, in Madura C. succirubra und C. officinalis var. condaminea angebaut.

Der amtliche Bericht über den Stand der *Cinchona-Anpflanzungen der niederländischen Regierung auf Java* für das vierte Vierteljahr 1893 [3]) hebt als auffallend hervor, dass der Chiningehalt der Ernte von 1892 im Allgemeinen höher war, als der von 1891. Da nun im Jahre 1891 die Ernte durch „Schragen" bewerkstelligt war, so lag es nahe, diesem Verfahren einen nachtheiligen Einfluss beizumessen. Um dies durch Versuche festzustellen,

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 2) Planters Gazette durch Brit. and Colonial Druggist 1893, 555. 3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894, Heft 4.

wurden 25 Bäume etwa $1^1/_2$ Meter über dem Boden geschragt. Gleichzeitig wurde aus dem höher liegenden nicht geschragten Theile ein Rindenstreifen herausgeschnitten und analysirt. Nach Verlauf von drei Monaten wurde in der Nähe der Stelle, wo der Streifen ausgeschnitten war, ein zweiter Streifen ausgeschnitten und der Analyse unterworfen. Bei den 10 entnommenen Proben ergab sich in allen Fällen ein Mindergehalt an Gesammtalkaloïden und insbesondere an Chinin gegenüber dem Gehalt, der in der drei Monate zuvor entnommenen Rinde gefunden war. Der Mindergehalt belief sich in einigen Fällen auf 0,3 bis annähernd 0,4 %, bei einem Gesammtgehalt der Rinden von 9,23 bis 13,7 %. Aus diesen Ergebnissen, die durch weitere Versuche vervollständigt werden sollen, ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass der geringere Gehalt der 1891er Ernte auf das Schragverfahren zurückzuführen ist.

Die Berichte über die *Cinchonaplantagen des holländisch-ostindischen Gouvernements* geben die Zahl der geernteten Chinarinden auf 200000 kg an, wovon 175000 nach den Niederlanden verführt wurden. Man erntet des niedrigen Preises der Chinarinde wegen nur das Allernothwendigste. Die Ernte besteht daher ausschliesslich aus den weggenommenen kranken und unterdrückten Zweigen, welche nicht mehr functioniren und dem Hauptstamm in seiner Entwickelung schaden, sowie aus ausgerodeten kranken oder unterdrückten Bäumen. Dadurch, dass die Ledgerianazweige im zweiten Jahre nach dem Abkratzen der Rinde weniger ausgedehnt krank wurden, ist die Ernte dieser Rinde geradezu herabgegangen. Der mittlere Chiningehalt der versendeten Rinde betrug 5,30 und ist somit nicht sehr hoch, was sich daraus erklärt, dass die erneuerte Zweigrinde in den zwei Jahren nach dem Abschaben noch nicht überall wieder die frühere Höhe des Chiningehaltes erreicht hat. Bäume, deren Rinde 1891 einen Chinin(sulfat)-Gehalt von 10,14 auswiesen, hatten 1892 nur 6,73 und 1893 sogar nur 5,74 %. Schon früher hat Bernelot Moens darauf hingewiesen, dass eine Periode von zwei Jahren nicht hinreicht, um den ursprünglichen Reichthum an Chinin wieder herzustellen [1]).

Ueber die *Cinchonaplantagen in Ostindien im Jahre 1892/93* ist ein officieller Bericht erschienen, der eine Zunahme des Exports constatirt. Die Ausfuhr stieg dem Vorjahre gegenüber von 2693000 Pfund auf 2814000 Pfund, hat aber die Höhe von 1888/89, wo sie 3074000 Pfund betrug, noch nicht wieder erreicht. Bekanntlich wird der grösste Theil der ostindischen Chinarinden in Ostindien selbst zur Production von Chinin oder von einem Alkaloïdgemenge, dem man den Namen Cinchona febrifuga gegeben hat, benutzt und verbraucht. Die Bereitung des Gemenges ist aber auf den Aussterbeetat gesetzt und wird aufgegeben werden, sobald die Cinchonaarten, welche reichlich

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 358.

Nebenalkaloïde liefern, besonders C. succirubra, verbraucht sind. 1892 gab es in der Regierungsplantage zu Darjeeling noch 4331000 Cinchonen, wovon etwa $^4/_5$ den chininreichen Arten, besonders C. Ledgeriana, angehören. Im Laufe des Jahres wurden 466000 Bäume der Rinde wegen ausgerodet oder gingen ein, während 184000 neue, nur chininreiche Exemplare gepflanzt wurden. An trockener Rinde wurden 304000 Pfund geerntet; in der Fabrik 3647 Pfund Febrifugum und 5242 Pfund Chininum sulfuricum hergestellt. Die Plantage hat im Laufe der Zeit ihre Anlagekosten durch den Erlös für die Producte gedeckt und wirft jetzt einen kleinen Nutzen ab. In Madras, in den Nilghiriplantagen, ist Cinchona succirubra nicht mehr in erheblichen Mengen vorhanden. Die Ernte betrug 119000 Pfund trockener Chinarinde; doch war noch vom Vorjahre eine erhebliche Menge vorhanden. Die Privatpflanzungen in Britisch-Indien, fast sämmtlich in Madras, werden auf einen Umfang von 10862 Morgen geschätzt [1]).

Die *1894er Ernte von Chinarinde in Niederländisch-Indien* betrug 100000 kg, wovon die Hälfte bereits gegen Ende des II. Quartals nach Holland versandt war. Das Product bestand aus 11329 kg Succirubra, 12270 Officinalis, 25530 Ledgeriana und 2012 kg C. Calisaya Schuchkr. Die Ledgeriana hatten durchschnittlich einen Gehalt von 6,39, die Officinalis 5,12 % Chininsulfat. Die Ernte geschah ausschliesslich durch Ausgraben kranker Bäume und Wegnehmen unterdrückter Zweige, die den Hauptstamm in seiner Entwickelung behinderten; was nicht absolut nöthig war, wurde nicht geerntet. Die Untersuchung nach hochprocentigen Officinalisbäumen wurde im II. Quartal 1894 fortgesetzt, wobei sich ergab, dass die früher erhaltenen hohen Ziffern nicht auf dem Wachsen in geschlossenen Plantagen oder auf rationeller Unterhaltung beruhten, sondern rein zufällig waren. Von 50 neu untersuchten Bäumen hatte keiner einen grösseren Gehalt als dem oben angegebenen Durchschnitte entspricht. Untersuchungen über die Zunahme der Alkaloïde mit der Lebensdauer der Bäume ergaben, dass bei kranken Bäumen der Cinchonin- und Cinchonidingehalt auf Kosten des Chiningehaltes zunehme. Auch ergab sich, dass schlechter Boden von sehr ungünstigem Einflusse auf den Alkaloïdgehalt ist, dass man aber die Bäume durch Verpflanzen in besseres Erdreich verbessern kann. Ob durch Düngung, müssen weitere Versuche lehren. Ein kranker Baum, der in gesundem Zustande 10,33 Chinin und 2,75 Cinchonin plus amorphem Alkaloïd gab, enthielt später 6,06 Chinin, 2,48 Cinchonidin und 3,48 Cinchonin [2]).

In England ist nach dem Kew Bulletin eine Partie *westafrikanischer Chinarinde* auf den Markt gekommen. Dieselbe stammt von cultivirten Bäumen von der den Portugiesen gehörigen Insel San Thomé; an der Westküste giebt es nirgendswo sonst

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 813. 2) ebenda 1895, 101.

Cinchonaplantagen. Eine von San Thomé stammende Rinde, welche in Kew analysirt wurde, ergab 2,64 % krystallisirtes Chinin, 0,11 % Chinidin, 0,48 % Cinchonidin, 4,06 % Cinchonin und 1,0 % amorphes Alkaloïd. Es handelt sich also um eine sehr chininarme Rinde. Auffallend ist es aber gewiss, dass jetzt von Westafrika aus Chinarinden offerirt werden, während man in Asien die Cultur beschränkt. Nach dem Berichte von H. Trimen [1]) über den botanischen Garten von Ceylon wird z. B. Ceylon-Chinarinde bald der Vergangenheit angehören, da die Ausfuhr von 1893 nicht einmal die Hälfte von derjenigen des Vorjahres beträgt.

Ueber *zwei falsche Chinarinden* berichtete C. Hartwich [2]) Derselbe glaubt, dass die Ursache des Wiederauftretens falscher Chinarinden darin zu suchen sei, dass wieder mehr südamerikanische Sorten exportirt werden, da man in Java u. s. w. in Folge der mangelnden Rentabilität der Cinchonenculturen sich wieder anderen Pflanzungen zugewendet hat. Die erste der zu besprechenden falschen Chinarinden stammt von einer Ladenbergia und steht der L. magnifolia mindestens sehr nahe. Im anatomischen Baue unterscheidet sie sich ganz und gar nicht von jener, dagegen ist sie etwas heller in der Farbe. Der Bruch ist kurzsplitterig. Alkaloïde sind nur in Spuren vorhanden. Früher kam diese jetzt wieder aufgetauchte Rinde als eine China nova vor. — Die zweite zu erwähnende falsche Chinarinde wurde als eine China rubiginosa über Hamburg eingeführt, welche, zu den gelben Chinarinden, Ch. flava fibrosa, gehörend, am häufigsten von Cinchona lancifolia abzuleiten sind. Die Rinde ist identisch mit einer Sorte, welche früher als Trujillo-Ch. auf der Wiener Weltausstellung von Ernst in Caracas ausgestellt war. Ferner ist dieselbe schon als Huanoco-Ch. vorgekommen und auch einer Carthagena-Ch. beigemengt gewesen. Sie hat mit den übrigen Rubiginosa-Rinden nichts zu thun, doch hat insofern die Bezeichnung ein wenig Berechtigung, als in der Sorte etwa 2 % einer echten Chinarinde beigemengt sind, die in der That zu Ch. flava fibrosa gehört. Anscheinend dieselbe Rinde ist wiederholt als Gerbmaterial unter dem Namen „Curtidor" (= Gerber) im Handel gewesen, welche sich besonders auch durch sehr knorrige Fasern auszeichnet. Diese hat indessen nach der Beschreibung Möller's anders gestaltete, überhaupt wenig sichtbare Siebröhren und kein Kalkoxalat, während die von Hartwich untersuchten Proben schöne Oxalatdrusen aufwiesen, was auch bei den früher als Chinarinde eingeführten Importen der Fall war. In Deutschland wird diese Rinde nicht geschätzt, dagegen ist sie in England zum Gerben geschätzt. Alkaloïde fehlen. Die früheren Angaben über den Gerbstoffgehalt der Curtidorrinde lauten sämmt-

---

1) durch Pharm. Journ. and Trans. 1894, No. 1244, 895.

2) Vortr. auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894; durch Pharm. Ztg. 1894, 677.

lich auf gegen 25 %, während Redner in der vorliegenden Probe, nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt, 14 bezw. 16 % fand. Weiter ist bemerkenswerth, dass die früheren Rinden sämmtlich aus Venezuela stammten, während das neue Material aus Peru gekommen ist. Dort soll die Rinde übrigens als Fischgift dienen, welche Eigenschaft angeblich einer specifischen Säure zuzuschreiben ist. Die Abstammung ist bisher noch unsicher, man hat sie zwar von einer Weinmannia (Saxifragacee) abgeleitet, doch ist diese Angabe irrig und wohl nur darauf zurückzuführen, dass diese Rinde ebenfalls den Namen Curtidor führt. v. Höhnel spricht sich dafür aus, dass die fragliche Rinde wahrscheinlich von einer Sapotacee abstammt und es lässt sich auch nichts anführen, was dagegen spräche, zumal nach Pöpping in Peru thatsächlich Sapotaceenrinden wie China benutzt werden.

Gelegentlich eines Vortrages: Kritische Bemerkungen zum Nachtrag für das deutsche Arzneibuch, macht W. Kinzel[1]) darauf aufmerksam, dass der Feinheitsgrad des Chinarinden-Pulvers bei der *Alkaloïdbestimmung* besonders wichtig ist, denn schon mittelfeine Pulver geben Unterschiede von 0,5 bis 1 % Alkaloïd.

Ueber den *Gebrauch von Quinetum in Britisch-Indien* berichtet J. E. de Vrij[2]). Seit dem Jahre 1870 wird in Indien aus den Chinarinden insbesondere aus Cinch. succirubra ein möglichst billiges Fiebermittel dadurch gewonnen, dass man die Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser auszieht und die Basen mittelst Natriumcarbonat fällt. In neuerer Zeit wendet man zur Extraction der gepulverten mit Calciumhydroxyd behandelten Rinde ein Gemisch von Amylalkohol und Kerosen, ein Petroleum von niedrigem Siedepunct, an. Das Gemenge der Basen wird „Febrifuge" oder von de Vrij „Quinetum" genannt. Als mittlere procentische Zusammensetzung des Präparats wurden gefunden: Cinchonin 33,5, Cinchonidin 29,0, amorphe Alkaloïde 17,0, Chinin 15,5, Farbstoff 5,0. Da de Vrij an der Einführung dieses Präparats in Britisch-Indien lebhaft mitgewirkt und den therapeutischen Werth desselben, der von anderen Seiten bestritten wurde, vertheidigt hat, so ist es ihm eine angenehme Genugthuung, dass das Präparat heute nach mehr als 20 Jahren noch unvermindert dargestellt und verwendet wird. So theilte in der Sitzung des Britischen Parlaments vom 20. November 1893 Mr. Russel im Namen der Regierung mit, dass im Jahre 1892/93 in der Fabrik zu Darjeeling 5520 Pfund Chinin und 3650 Pfund „Febrifuge" dargestellt wurden.

Psychotria Ipecacuanha. Die Frage, ob *Carthagena-Ipecacuanha,* wenn sie den gleichen Alkaloïdgehalt besitzt wie Rio-Ipecacuanha, für diese letztere, die an Qualität ihrer Einfuhren immer mehr abzunehmen droht, Anwendung finden und für officinell

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 55.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894, Heft 2.

erklärt werden darf, ist Gegenstand der Erörterung gewesen. Möglicherweise ist die Ipecacuanhapflanze in Brasilien ebenfalls, wie manche andere Droge dem in planlosem Raubbau bethätigten Uebereifer zum Opfer gefallen. Wie bekannt, wird diese Wurzel in den Wäldern von Matto grosso von nur wildwachsenden Exemplaren durch die die Wälder rottenweise durchstreifenden Poayeros in der Weise gesammelt, dass die ganzen Pflanzen ausgehoben werden; nur sorgfältige Sammler sorgen dafür, dass einzelne Stückchen der verdickten Wurzeln — unter Verlust an Ausbeute — im Boden verbleiben, welche dann durch Bildung von Adventivknospen in 3—5 Jahren einen neuen Ipecacuanhabestand erzeugen. Wenn aber eine solche Gewinnungsweise, die den Fortbestand der Pflanzen nur von dem Belieben der Sammler abhängig macht, auf fremdem Boden und ohne staatliche Aufsicht geschieht, so darf es nicht Wunder nehmen, dass die Bestände mit der Zeit dürftiger werden und die Nothwendigkeit der Einführung der Carthagena-Ipecacuanha hervortritt, welche Columbien in schöner, ansehnlicher und allem Anscheine nach auch therapeutisch gleichwerthiger Waare anstatt der häufig von nachlässigem Sammeln zeugenden stengligen Ipecacuanhawurzel brasilianischer Provenienz liefert [1]).

Dei der *Bestimmung des Emetingehaltes in Carthagena-Ipecacuanha* wurde stets über 2 %, in Rio selten über 1,8 % gefunden, während allerdings Hager als Mindestgehalt nur 1,66 % verlangt [2]).

Bie *Einführung der Carthagena-Ipecacuanha als Pharmakopöewaare* neben der Riodroge befürwortet auch C. Hartwich [3]). Wie es dort heisst, sind die Unterschiede beider Ipecacuanhasorten unerheblich. Die Stücke der Carthagenawaare sind nur etwas stärker und weniger deutlich geringelt; man neigt der Ansicht zu, dass beide derselben Art angehören und die Carthagenawaare vielleicht nur von einer anderen Varietät stammt. Der Einführung dieser Sorte ist allein hinderlich, dass anscheinend der Emetingehalt ein wenig constanter ist, da die von Keller ermittelten Zahlen zwischen 1,61 und 2,95 % schwanken. Da indessen die Klagen beständig zunehmen, dass gute Riowaare immer seltener werde, so wird man — meint auch Hartwich — den hier und da bestehenden Widerwillen gegen Carthagenawaare mit der Zeit verlieren und sich allmählich bequemen, sie der Riowaare als gleichwerthig zu erachten, wie es bei Alexandriner- und Tinnevelly-Sennesblättern ja auch schon der Fall gewesen ist. — Eine thatsächliche Gefahr ist aber der Ipecacuanhawurzel in der neuerdings wieder in der Carthagena-Ipecacuanha vorkommenden Ipecacuanha glycyphloea erwachsen, welche von Vogl und später von Planchon als Ipecacuanha strié majeur schon früher beschrieben worden ist und welche man der Psychotria emetica Mutis zuschreibt. Dieselbe besitzt denselben anatomischen Bau

1) Pharm. Ztg. 1894, 88. 2) Handelsber. v. W. Kathe, Halle. 1894, Jan. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1894, No. 8.

des Holzkörpers wie Rio- und echte Carthagena-Ipecacuanha, unterscheidet sich aber von beiden sehr auffallend dadurch, dass sie keine Stärke, sondern Zucker als Reservestoff führt. In Folge der Leichtlöslichkeit desselben sind daher Schnitte der Droge, in Wasser unter dem Mikroskop betrachtet, sehr durchsichtig. Alkaloïd enthält diese Wurzel nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Hartwich, Flückiger und Tschirch nicht. Die Rinde ist bei einigen bläulich bis violett gefärbt, was beim Behandeln von Querschnitten mit Salzsäure und Chlorkalk deutlich hervortritt. Die Droge lässt sich, selbst wenn sie als Pulver dem Pulver anderer Ipecacuanha beigemischt ist, deutlich daran erkennen, dass ein mit Salzsäure bereiteter Auszug mit Chlorkalk eingedampft blauschwarz wird.

Auch Jos. Moeller[1]) hat eine Studie über *Carthagena Ipecacuanha* und die als *falsche ostindische Ipecacuanha* bezeichnete monocotyledonische Droge veröffentlicht. Moeller betont, dass die dicksten Wurzeln der Rio Ipecacuanha von dünneren Stücken der Carthagena nicht zu unterscheiden sind, während, wenn man beide Drogen in grösseren Mengen neben einander untersucht, allerdings die Rio aus dünnen, nur ausnahmsweise über 4 mm dicken, dunkleren, unregelmässig höckerig wulstigen, die Carthagena aus 6 bis 8 mm dicken, graubraunen, regelmässig geringelten Stücken besteht. Als brauchbarstes Unterscheidungsmerkmal in gepulvertem Zustande bezeichnet Moeller die Stärkekörner, die zwar bei beiden aus ungleich grossen Körnern zusammengesetzt sind aber bei Carthagena weit grösser sind. Hier finden sich Theilkörper bis 0,012 mm und aus 8 und mehr Theilen zusammengesetzte Stärkekörner von 0,035 mm. Da der Emetingehalt der Carthagenawurzel ohne Holzkern dem der Rio mindestens gleich (1,61 bis 2,95) ist und der Holzkörper nur 10 %, bei der Rio reichlich 20 % beträgt, ist die Verwendung zur Emetinfabrikation sehr rationell. Eine neuerdings als *falsche Carthagena* in den Handel gekommene Ipecacuanha, ausgezeichnet durch aschgraue Farbe und geschrumpftes, längsrunzliges Aussehen, am Bruche und auf Querschnitten blaugrau und von süssem Geschmack, entspricht ganz der von Vogl schon 1867 beschriebenen Ipecacuanha glycyphloea und unterscheidet sich von der Carthagena nur durch den Mangel an Stärkemehl, das durch farblose, schollige, sich allmählich auflösende Massen (Zucker) ersetzt ist. Die emetinfreie Wurzel hält Moeller für eine zur unrechten Zeit gesammelte Carthagena und leitet sie wie diese von Cephaëlis acuminata ab, die nach Karsten im Cancathale der Provinz Antioquia wächst. Sie verhält sich zur echten Carthagena wie die hornig harte Wurzel der Frühlingsbelladonna zur mehligen Wurzel der abgeblühten Belladonna. — Die seit 1887 in Europa bekannte falsche Ipecacuanha aus Ostindien, die ebenfalls kein Emetin enthält, dagegen schwachen, an Tonkabohnen erinnernden Geruch zeigt, hat nach Moeller nur

1) Amer. Pharm. Rundsch. 1894, 104.

einfache Stärkekörnchen von mannigfaltiger Gestalt und sehr verschiedener Grösse. Der Holzkörper ist von der Rinde nicht scharf abgegrenzt. Der dünne Kork besteht aus wenigen Reihen zarter, weitlichtiger Zellen; die Rindenschicht ist grosszellig, lückig; zwischen den mit Stärke dicht erfüllten Zellen finden sich zerstreut Schläuche mit gelbem Harz und mit brauner Masse (Phloroglucin). In Wasserpräparaten fallen im Stärkeparenchym grosse Lücken auf, die sich unter Alkohol als Zellen erweisen, welche Raphiden und einen Schleimklumpen enthalten. Die Droge ist mit der von Nevinny 1892 beschriebenen falschen Ipecacuanha identisch, stammt aber nicht, wie Nevinny annimmt, von Helonias dioica (Chamaelirium luteum) ab, deren geruchloses Rhizom zum Theil bedeutend dicker, derber geringelt, mit borstenartigen, aus warzigen Verdickungen der Rinden entspringenden Wurzeln besetzt ist. Die Annahme, dass es sich um eine Aroïdeenwurzel handelt, ist zutreffend.

Die neuerdings von verschiedenen Seiten als der officinellen Ipecacuanha gleichwerthig empfohlene *Carthagenasorte* fand sich letzthin mit einer falschen sog. schwarzen Ipecacuanha vermischt und zwar hat Greenish etwa 10 % solcher darin gefunden. Vor 2 Jahren waren 2 Ballen derselben falschen Droge auf den Londoner Auctionen aufgetaucht; sie soll von einer Psychotriaart abstammen, ist jedoch nicht identisch mit der von P. emetica abgeleiteten falschen Ipecacuanha. Ausserdem tauchte in London noch eine zweite, viel kleinere sogenannte Ipecacuanha auf, welche, obwohl im Allgemeinen der echten Waare ähnlicher, sich doch durch die viel geringere Ringelung und vor Allem durch das poröse Holz unterscheidet. Nach Greenish soll es möglicherweise eine Richardsonia sein. Th. Waage[1]) berichtete ferner über ein Muster *neuer ostindischer Ipecacuanha*, welche aus den dortigen Culturen alle paar Jahre in gleicher Menge — etwa 100 kg — nach Europa gelangt. Die oft unter dieser Bezeichnung eingeführte knollig verdickte falsche Sorte ist stärkereich und lässt sich leicht daran erkennen, dass ein mit Vanillin-Salzsäure befeuchteter Schnitt ziemlich regelmässig zerstreute Zellen erkennen lässt, deren Inhalt sich intensiv roth färbt, welcher auch nach längerer Einwirkung von Kaliumdichromat sich bräunt. Ihre Abstammung war von Nevinny auf eine Helonias- (Veratrum-)Art zurückgeführt, welche Angabe indessen neuerdings von Moeller angezweifelt wird. Waage glaubt jedoch, dass auch die von Moeller vermuthete Ableitung von einem Arum wenig wahrscheinlich ist.

Durch Vergleich der *falschen Carthagena-Ipecacuanha* mit einer von Psychotria emetica gesammelten hat C. Hartwich[2]) feststellen können, dass dieselben in jeder Beziehung übereinstimmen, so dass mithin kein Grund vorliegt, diese Sorte der

1) Pharm. Ztg. 1894, 416.
2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1894, 345.

Cephaëlis acuminata zuzuweisen, wie Moeller (s. oben) es thut. — Ausser dieser falschen Carthagena Ipecacuanha kommen im Handel noch zwei verschiedene Wurzeln vor. Die eine bildet 6 mm dicke, rothbraune, hin- und hergebogene mit schwach ausgebildeten Querwulsten versehene Stücke, deren Rinde selten bis auf das Holz eingerissen ist. Der Emetingehalt beträgt 2,05 %, derjenige des Holzes allein 0,3 %. Die Markstrahlen treten auf dem Tangentialschnitt recht deutlich hervor. Beim Behandeln mit Phloroglucin und Salzsäure werden dieselben weniger roth wie das übrige Gewebe. Die Stärkekörner bestehen aus circa 4 Theilkörnern. Die zweite Sorte, welche häufiger im Handel vorzukommen scheint, ist in ihren dünneren Stücken von dickeren der Rio-Ipecacuanha äusserlich kaum zu unterscheiden. Der Emetingehalt beträgt 2,921 %, im Holz 0,650 %. In dieser Droge finden sich Achsenstücke mit Steinzellen und solche ohne Steinzellen, sodass die Droge wohl nicht ausschliesslich von einer Art gesammelt wird. — Interessant ist die Beobachtung des Verf., dass die älteren Exemplare der Rio-Ipecacuanha viel schärfere Einkerbungen zeigen, als die jetzt im Handel vorkommenden. Entweder ist die Stammpflanze nicht mehr dieselbe, oder die Wurzeln sind durch einen geringen Grad von Cultur verändert. Bei der Untersuchung der Psychotria muscosa hat der Verf. gefunden, dass sich die „gefässartigen Tracheïden" durch eine grössere Weite und sehr dicht stehende Tüpfel sowie dadurch auszeichnen, dass die die einzelnen Zellen verbindenden Löcher sich immer nahe der Spitze befinden. Diese Tracheïden nähern sich also hier den normalen Gefässen. Ausserdem fand der Verf. in der Sammlung des Polytechnikum in Zürich eine Sorte, welche vollständig typisch ausgebildete Gefässe aufwies.

Die *Keller'sche Methode der Emetin-Bestimmung in der Ipecacuanhawurzel* (s. Jahresber. 1893, 174) dürfte, wie Caesar und Loretz[1]) ausführen, gegenwärtig die empfehlenswerthere sein und ist dieselbe den weiteren Prüfungen der Droge auch zu Grunde gelegt. Im Allgemeinen ergaben die bei den verschiedenen Ipecacuanha-Ablieferungen vorgenommenen Emetin-Bestimmungen nach ein und derselben Methode immerhin starke Abweichungen, da der Alkaloïd-Gehalt dieser Wurzel, vermuthlich je nach dem Standort, der Zeit, der Einsammlung und dem Alter der Pflanze, ein ausserordentlich variirender und mit der äusseren Beschaffenheit der Wurzeln ein und desselben Einsammlungsdistricts oft gar nicht im Einklang stehender ist. Man wird deshalb zu einer definitiven Feststellung eines Normal-Gehalts der Wurzeln in den Pharmakopöen erst dann übergehen können, wenn sich diese Verhältnisse noch weiter geklärt haben und die Möglichkeit der ausreichenden Beschaffung einer in dieser Hinsicht gleichmässig fallenden Droge gegeben ist. Die für den Consum in Betracht kommenden reellen Wurzeln bildeten auch in diesem Jahre die

1) Geschäftsber. 1894, Sept.

von Brasilien aus an den Londoner Markt gelangte Rio- sowie die in Columbia eingesammelte und über Panama und Carthagena an den Londoner und Hamburger Markt gebrachte Carthagena-Ipecacuanha. Erstere erwies sich auch in diesem Jahre durchweg stark mit holzigen Stengeln vermischt, während letztere meistens aus besseren volleren Wurzeln mit hohem Emetin-Gehalt bestand, welche sich auch im Preise den besseren Rio-Sorten schon ziemlich genähert haben. Als weitere reelle Sorte trat in neuerer Zeit eine über Frankreich zugeführte, angeblich auch aus Brasilien kommende Rio-Ipecacuanha hinzu, welche eine schöne, fast stengelfreie, dickere Waare repräsentirt und in ihren äusseren Eigenschaften sonst mit der Londoner Rio-Ipecacuanha gut übereinstimmt. Die an einer Parthie nach der Keller'schen Methode ausgeführte Emetin-Bestimmung ergab aber den ausserordentlich geringen Emetin-Gehalt von 1,1 %. Diese eine Emetin-Bestimmung ermöglicht es aber heute noch nicht, ein abschliessendes Urtheil über diese Rio-Ipecacuanha schon zu fällen.

Was den *Alkaloïdgehalt der Ipecacuanha* anlangt, so hat A. Dohme [1]) für eine Anzahl der im Handel vorkommenden dickeren, schwereren, mehr geringelten Sorten (Fancy Root) und der dünneren, glatten Sorten (Wiry Root) den Emetingehalt festgestellt, der sich bei ersteren auf 1,29—1,68, bei letzteren auf 1,69—3,15 % stellte. Nach Dohme ist die Ursache nicht in besonderer Güte der Wurzeln, sondern darin zu suchen, dass das Emetin seinen Sitz vorzugsweise in den Rindentheilen, nicht aber in den Holzkernen und in deren stärkemehlhaltigem Parenchym hat.

Ueber die *Alkaloïde der Ipecacuanhawurzel* s. auch unter Alkaloïde; über die Werthbestimmung der Ipecacuanhawurzel s. S. 26 u. 27.

Eine verdienstvolle Arbeit über die in der letzten Zeit vielfach genannten Früchte der *Randia dumetorum Lam.* in botanischer und chemischer Beziehung veröffentlichte M. Vogtherr [2]). Bekanntlich sind diese Früchte unter dem Namen „Gelaphal" ein Volksmittel der Inder und besitzen namentlich als Brechmittel und Mittel gegen Dysenterie ein hohes Ansehen [3]).

Randia dumetorum Lam. ist ein Baum oder Strauch aus der Fam. der Rubiaceen, U. fam. Gardenieae. Die Zweige sind lang, oft mit seitlichen Blattsprossen versehen, beinahe kahl, hellgrau oder braun. Dornen gegenständig, Blätter oval-länglich oder beinahe eirund, an der Spitze abgerundet, am Grunde gewöhnlich keilförmig, kahl oder durch kurze dünne Haare besonders auf den Adern rauh, gestielt. Die Blüthe ist fünfzählig, stark riechend, weiss oder orangegelb, einzeln oder zu wenigen beisammen. Der Kelch ist kahl, glockenförmig. Die Blumenkronenröhre ist länger als die Kelchzipfel, mit einem Haarring nahe dem Rande.

---

1) Amer. Pharm. Rundsch. 1894, 227.
2) Archiv der Pharm. 1894, 489. 3) Repert. d. Pharm. 1891, 71.

Die Pflanze ist gemein in den meisten Theilen Indiens. Sie geht bis Ceylon, Hongkong und dem malayischen Archipel. In Afrika findet sie sich im Nillande, ferner im Mozambique-District und zwar besonders an der Mündung und am Unterlaufe des Sambesi.

Die arzneilich verwendeten Früchte sind rothbraun bis braun, eiförmig oder rundlich, 3—5 cm lang, 1—4 cm dick; am Grunde mit einer etwas vertieften Narbe, vom abgerissenen Fruchtstiel herrührend, versehen; am oberen Ende verschmälert bis etwas zugespitzt, mit dem Reste des Kelches gekrönt. Dieser Rest erscheint meist knopfig, aussen mit pergamentartiger Hülle, an der die Kelchzipfel indessen nicht mehr nachgewiesen werden können, und innen kreisförmig wulstig mit radialen Streifungen nach einem vertieften Centrum, in dem der Griffel gesessen hat. An der äusseren Fruchtschale bemerkt man ca. 12 Längswulste. Die Oberfläche ist unregelmässig höckerig und feinrunzelig, kahl. Das Gewicht ist 10 bis 25 g. Die Schale ist hart und lässt in ihrem Bau deutlich 3 Schichten unterscheiden. Die Frucht ist zweifächerig und enthält bis zu 100 Samen. Das Fruchtfleisch ist vollständig eingetrocknet und ertheilt den Samen, die es dicht überzieht und fest zusammenklebt, eine fast schwarze Farbe. Die von dem Fruchtmus befreiten Samen sind dunkelbraun bis rothbraun, ca. 5 mm lang, 3,5 mm breit, 2 mm dick, seitlich zusammengedrückt mit feingrubiger Oberfläche. Sie besitzen drei Häute, ein hornartiges Endosperm, welches fast durchsichtig ist, sich leicht in zwei Hälften spalten lässt und den 3 mm langen Keimling umschliesst.

Die mikroskopische Untersuchung der Fruchtschale ergab in der äusseren Schicht Harz und Oel führende Zellen, in der Hartschicht stark verdickte Sclerenchymzellen mit schief aufsteigenden Tüpfelkanälen. Die glänzende Innenfläche der Fruchtschale besteht aus einer einzigen Zelllage langgestreckter inhaltloser Zellen mit sehr widerstandsfähigen Wänden.

Das Fruchtfleisch besteht aus Schleimzellen, welche sich aus der obersten Samenhaut entwickeln und von einer Cellulosehaut umgeben sind.

Die Endospermzellen sind stark verdickt. Die Verdickungsschichten sondern sich bei Behandlung mit Chlorzinkjod schalenförmig ab. Das rundliche Lumen ist mit Proteïnstoffen und Oel angefüllt. Stärkemehl liess sich nicht nachweisen.

Die chemische Analyse ergab folgende Resultate:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Die Mineralsubstanzen des Perikarps enthalten Blei. Alkaloïd konnte nur in den Samen in minimalen Spuren nachgewiesen werden.

Die wässerigen Auszüge der verschiedenen Theile der Randiafrucht schäumen stark beim Schütteln. Es war daher schon von

	I. Perikarp	II. Fruchtnuss-Extract	III. Samen
Feuchtigkeit	13,420	8,038	11,026
Mineralsubstanzen	4,130	6,132	1,700
Eiweiss	—	2,850	14,218
Aeth. Oel	0,032	—	—
Fettes Oel	1,024	Fett 1,760	Fett 1,462
Gerbsäure	0,365	—	—
Säuren in Aether und Wasser löslich	0,187	—	—
Harz, ätherlöslich	0,508	0,132	0,095
„ alkohollöslich	1,440		0,340
Randiasäure	0,965	—	—
Glykosen, alkohollöslich	3,466	0,910	—
Saccharosen, alkohollöslich	0,722	1,310	—
Schleim	4,287	5,700	1,875
Lävulin	0,120	—	—
Glykosen, wasserlöslich	1,330	—	—
Saccharosen, wasserlöslich	2,220	—	—
Säuren (Weinsäure etc.)	2,200	13,090	1,420
Metarabin	17,050	—	1,712
Pektin	1,520	—	—
Pararabin	0,220	—	0,700
Randiaroth und Ammonfällung	9,710	—	—
Durch 10 % NaOH zerstörte Kohlenhydrate	5,200	—	—
Durch Cl zersetzte Kohlenhydrate	4,164	—	—
Durch Schulze'sche Fl. gelöste Kohlenhydrate	5,325	—	—
Durch HCl gelöste Kohlenhydrate	2,950	—	—
Cellulose	14,150	5,950	41,299
Verluste	3,295	1,720	0,638
Dextrinähnliches	—	1,460	—
Randiasaponin	—	35,892	—
Randiasäure	—	14,650	—
Eiweiss II.	—	0,406	—
Aether- und wasserlösliches	—	—	0,052
Glykose und Kohlenhydrate	—	—	2,020
Lignin, Kutikular- und incrust. Subst.	—	—	3,781
Subst. d. Mittellamelle, Hydrocellulose	—	—	17,662

Sawyer (1891) die Vermuthung ausgesprochen worden, dass in den Randiafrüchten Saponin enthalten sei.

Es gelang dem Verf. das Randiasaponin in Form gelblicher Lamellen zu isoliren. Dieser Körper löst sich leicht in Wasser, in Alkohol ist derselbe kaum löslich ebensowenig in Aether. Die wässerigen Lösungen sind neutral, schäumen sehr stark und sind, je nach ihrer Concentration, schleimig (1 : 1000) bis dickflüssig (1 : 100) und dann in der Kälte gelatinös. Mit einem Tropfen Wasser und 2 cc Schwefelsäure entsteht eine rosenrothe Flüssigkeit mit grünem Reflex. Mit Salzsäure wird das Saponin in Sapogenin und Glykose gespalten.

Diese Körper, sowie die Randiasäure, Randiagerbsäure, Randiaroth und die Randiaroth-Ammoniakfällung sind vom Verf. genauer studirt worden.

Die giftige Wirkung der Randiafrüchte ist wahrscheinlich auf das in dem Fruchtmus enthaltene Randiasaponin und die Randiasäure zurückzuführen. Beide lösen die Blutkörper; Randiasäure fällt Eiweisssubstanzen und Peptone.

Der in der Literatur der letzten Jahre nicht mehr erwähnte Dimorphismus der *Kaffeebohne* ist durch genauere Untersuchungen von T. F. Hanausek [1]) von Neuem und eingehend beschrieben worden. Zur Unterscheidung der verschieden gestalteten Bohnen ist zunächst die Feststellung der Lage des Keimes erforderlich. Es hält dies nicht schwer, da dort wo das Würzelchen an die dünne Deckschichte des Keimnährgewebes anstösst, eine runzelige, mitunter sogar etwas vertiefte Stelle vorhanden ist.

Sucht man an mehreren Samen diese Stelle auf, so wird man sehr bald eine verschiedene Lage derselben und eine Beziehung dieser Lage zu dem Verlauf der Bauchrinne beobachten können; ein Same zeigt, die Bauchseite nach oben und den keimtragenden Theil dem Beschauer zugewendet, den Keim rechts von der Rinne und diese selbst mit ihrem Bogen nach links geöffnet; bei einem anderen sind die Verhältnisse umgekehrt, der links liegende Keim entspricht einer nach rechts geöffneten Rinne. Noch deutlicher tritt dies bei einem Querschnitt durch die embryotragende Partie des Keimnährgewebes zu Tage. Es giebt demnach, durch die Faltung des Keimnährgewebes und durch die Rechts- oder Links-Lagerung des Keimes hervorgebracht, zwei morphologisch verschiedene Kaffeesamen, die man als Rechts- und Links-Samen bezeichnen kann.

In jeder Kaffeesorte kommen Rechts- und Links-Samen vor; das annähernde Verhältniss scheint 60 R. : 40 L. zu sein.

Dass nur die Gesetze der Symmetrie dieser Entwickelung zu Grunde liegen, beweist der Verf. durch die Ausnahmen, welche sich in drei Gruppen zusammenstellen lassen.

Die erste Gruppe umfasst diejenigen Fälle, welche sich durch die Mittellage des Keimes charakterisiren: Perlkaffee.

1) Archiv der Pharm. 1894, 539.

Zur zweiten Gruppe gehört der sehr seltene Fall, dass die Spalte linksgewendet ist, der Keim aber rechts liegt (unter 1000 Samen nur zwei Fälle).

Die dritte Gruppe umfasst die doppelembryonischen Samen. Diese Samen sind beträchtlich grösser als die grössten Menado-Sorten, weniger in Bezug auf ihre Länge, als auf ihre Breite und Höhe. Ferner zeigt jeder Same längs eines Längsrandes einen Sprung, der sich bis zum vollständigen Riss erweitert, so dass die äussere grosse Endospermfalte eine kleinere von ihr losgetrennte in sich schliesst. An diesen Samen ist das Gesetz der Symmetrie in vollkommenster Weise erfüllt worden. Auch hier kann man nach dem Verlauf der Spalte Rechts- und Links-Samen unterscheiden: Stets liegt der äussere (Rücken) Embryo an Rechts-Samen links, der innere (Bauchseite) Embryo rechts. Bei Links-Samen findet die sinngemässe Verkehrung statt.

Dieses Verhalten der Kaffeesamen ist von allgemeinen Gesichtspuncten aus interessant, da es den Beweis liefert, wie sehr die Naturkörper von den Gesetzen der Symmetrie beherrscht werden.

Rutaceae.

Ueber eine *neue Jaborandispecies: Pilocarpus microphyllus* Stapf berichtet T. H. Wardleworth [1]). Die Droge wurde von Maranham in drei Ballen erhalten und für Jaborandiblätter ausgegeben. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich aber, dass die Blätter viel schmäler als die echten waren, und dass die Spitze mehr hervortrat. Der Händler behauptete zwar, dass es junge Jaborandiblätter wären, aber es zeigte sich deutlich, dass die Blätter vollkommen reif waren, in Kew gelang es, die Blätter als eine neue Species festzustellen. P. microphyllus Stapf besitzt unpaarig gefiederte Blätter, mit schwach geflügeltem Blattstiel, welcher an der Ansatzstelle der Blättchen gegliedert ist. Die Blättchen sind $^3/_4$—$1^1/_2$ Zoll lang, oblong-eiförmig oder oblong-lanzettlich, nach der Basis zu keilförmig, an der Spitze tief ausgerandet, immergrün, ganzrandig oder fein gekerbt, leicht eingerollt. Die Blättchen sind lederartig mit zahlreichen durchsichtigen Oelzellen. Die histologische Untersuchung ergab dieselbe Structur, wie die anderen Jaborandiblätter. Nur fehlten die Sternhaare auf der Blattunterseite. Die chemische Untersuchung ergab ein Alkaloïd mit allen Eigenschaften des Pilocarpins.

Auf dem Londoner Drogenmarkte ist wieder eine *neue Varietät der Jaborandi* erschienen, die nach Holmes [2]) der echten Pernambuco-Jaborandi gegenüber entschieden minderwerthig ist, da sie beim Kauen die Speichelabsonderung nicht erheblich vermehrt, sondern nur eine Empfindung von Stechen im Munde hervorruft.

1) Pharm. Journ. Trans. 1893, No. 1226, 506.
2) ebenda 1894, No. 1252, 1065.

Sie wird als Ceará-Jaborandi bezeichnet, weil sie aus Ceará exportirt wurde, woher übrigens auch schon früher, wenn auch nur unregelmässig, Sendungen von Jaborandi nach England gelangt sind. Diese Sorte Jaborandi ist verschieden von der Varietät, die als Blätter von Pilocarpus microphyllus Stapf beschrieben wurden, und stellt die Blätter von Pilocarpus trachylophus Holmes dar. Die Droge ist auch von Maranham eingeführt und hat auch für das europäische Festland Bedeutung, da ein grosser Theil des Imports nicht in England geblieben ist. Dass aus demselben Hafen die Blätter von drei verschiedenen Species der Gattung Pilocarpus unter dem Namen Jaborandi in den Handel gebracht werden, hat nichts Auffälliges, zumal wenn man bedenkt, dass dieser Name auch für Gewächse aus anderen Familien, z. B. Piperaceen, üblich ist. In der ersten Zeit der Einführung der Droge sind ja mehrfach Blätter von einer Art Piper in dem Handel vorgekommen, die auffallend dünn und mit äusserst kleinen Oeldrüsen versehen sind. — Die Blätter von Pilocarpus trachylophus stehen denen der Pernambuco-Jaborandi, welche Holmes von Pilocarpus Jaborandi ableitet, in ihrem lederartigen Gewebe, in der dunkelgrünen oder braungrünen Farbe der Oberfläche und in der ausgerandeten Spitze sehr nahe, weichen aber darin ab, dass die Unterfläche des Blattes mit kurzen, krummen, einfachen, einzelligen Haaren bedeckt ist. Solche Haare finden sich auch an der Blattoberfläche, jedoch fast nur an der Mittelrippe. Der Rand des Blattes ist stark gekrümmt. Diese Merkmale und die Differenz der Wirkung beim Kauen genügen zur Unterscheidung. Die botanischen Merkmale sind für die Droge nicht verwendbar, da die für die einzelnen Species botanisch festgestellten Differenzen sich mehr auf die Frucht und die Blüthenstiele, als auf die Blätter beziehen. Im Uebrigen aber geben gerade die in der Handelswaare constant vorhandenen Früchte die volle Berechtigung, diese Jaborandivarietät von einer neuen Art Pilocarpus abzuleiten, der Holmes die Bezeichnung P. trachylophus beigelegt hat. Diese Früchte sind kleiner als die Früchte von Pilocarpus Jaborandi, auch fehlen die an diesen und den Früchten von Pilocarpus pinnatifolius (Paraguay-Jaborandi) hervortretenden Querrippen. Die Stiele, an denen sie befestigt sind, zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Kürze aus. Die Karpellen bleiben wahrscheinlich bis zur Reife angeheftet, da die anstossenden Flächen glatt sind, und nur der Rücken der Karpellen schiefe, warzige, wellenförmige Erhabenheiten zeigt. Die Karpellen sind zusammengedrückt und abgerundet, nicht aber abgestumpft wie diejenigen von Pilocarpus pinnatifolius, die in der Grösse mit denen von P. trachylophus übereinstimmen. Beide sind 1 cm lang und $^{3}/_{4}$ cm breit, während die Früchte der echten Jaborandi $1^{1}/_{4}$ cm lang und fast 1 cm breit sind. Die Fruchtstiele sind bei P. Jaborandi 1 cm, bei P. pinnatifolius 8 mm, dagegen bei P. trachylophus nur 2 mm lang. Bei letzterer und der echten Jaborandi scheinen die Blüthen sehr hinfällig zu sein, so dass sich nur wenige Früchte ausbilden;

bei P. pinnatifolius sind reichlich Früchte vorhanden. Nach den Untersuchungen von B. A. Paul und A. J. Cownley [1]) enthalten die neuen Jaborandiblätter kein Pilocarpin, sondern etwa 0,4 % einer amorphen, noch genauer zu untersuchenden Base.

Salicaceae.

Von *brasilianischen Nutz- und Heilpflanzen aus der Familie der Salicaceen* macht Th. Peckolt [2]) Mittheilungen über Salix Martiana Leybold, die am Amazonenstrome und auf dessen Inseln wachsende Flussweide, ein 6 m hoher Baum, dessen Zweige zu Flechtarbeiten dienen, während die gelben Blüthenkätzchen schweisstreibend und die graubräunliche, an dünnen Zweigen ockergelbe Rinde als Mittel gegen Sumpffieber gelten.

Populus Tremula. A. W. Adolphi [3]) (s. auch unter Abietineae p. 40) hat die chemischen Eigenschaften des in Russland durch Destillation des Holzes von Populus tremula gewonnenen *Espenholztheeres* eingehender untersucht, nachdem seine desinficirende Wirkung hinlänglich bekannt ist. Der Espenholztheer, sowie der des Buchenholzes enthalten Trioxybenzolderivate, der Fichtenholztheer nur Derivate der Dioxybenzole und Birkenholztheer Oxy- und Dioxybenzolderivate. — Espenholztheer bildet eine schwarze, ölige, dicke und scharf riechende Flüssigkeit, die sich fast vollkommen in absolutem Alkohol und Aceton, unvollständig in 95 %igem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und klar in Alkalien löst. Mit 3 Theilen 5 %iger Natronlauge giebt er eine feste Masse. Sein spec. Gewicht ist 1,0586 und die Acidität 4,4 % auf Essigsäure berechnet. Der Espenholztheer schäumt bei der Destillation stark und liefert 72 % eines bis zu 300° übergehenden Destillates, das Fettsäure, Phenole und Kohlenwasserstoffe enthält. Die durch Soda isolirten Fettsäuren waren hauptsächlich Essigsäure und geringe Mengen Propion-, Butter-, Baldrian- und Capronsäure. Die Kohlenwasserstoffe, aus denen Paraffin isolirt wurde, machten 15 % des Theeres und die Phenole gegen 17 % desselben aus. In dem letzteren konnte schliesslich durch die Pikrinsäureverbindung Guajacol nachgewiesen werden.

Auch Pharmakoffski [4]) hat über den *Espenholztheer* eine Studie veröffentlicht. Darnach bildet der Theer bei 20° eine dunkele flüssige Masse, in der mehr oder weniger Russ sich findet; bei 13° hat er Sirupsconsistenz und nach Entfernung des Russes das spec. Gew. von 0,956. Er hat stark saure Reaction; zur Neutralisation von 1 kg sind 30 g CO_3K_2 nöthig. Bei fractionirter Destillation gehen 3,45 % zwischen 100 und 150°, 12,3 zwischen 150 und 185°, 11 zwischen 185 und 210°, 25 zwischen 210 und 260°, 14,6 zwischen 260 und 360° über; 12 % haben einen Siedepunct über 360°, ausserdem bleiben 15 % fester Rückstand. Die

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1252, 1065.
2) Pharm. Rundsch. 1894, 240. 3) Arch. des sciences biolog. 1894, Bd. III. 4) Journ. de Ph. et de Ch. 1894, No. 11, 573.

beiden ersten Fractionen bilden ein gelbes Oel, das in einigen Stunden roth wird. Die über 360° siedende Fraction setzt eine grüne, schwach in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol lösliche Masse ab, die bei 240° sich zersetzt; der Rest ist eine dunkelrothe, leinölartige Masse, die sich leicht in Alkohol löst und beim Erkalten amorph absetzt, während der Weingeist gefärbt bleibt, roth bei durchfallendem, grün bei auffallendem Lichte. Wie der ganze Theer, reagiren auch die vier ersten Fractionen sehr sauer; die in ihnen enthaltenen Säuren sind Ameisensäure, Propionsäure, Baldriansäure und Benzoësäure, die offenbar durch Zersetzung des Populins entstehen. Der Absatz und die rothbraune Färbung können auf die Anwesenheit von Pyrrolroth bezogen werden, doch unterscheidet jener sich darin, dass er sich gut in kaltem Alkohol und schwach in Aether löst. Bei Wiederdestillation der Fraction über 360° erhielt P. zwei Fractionen, von denen die eine sehr lebhaft gefärbt war und fluorescirte, während die zweite eine compacte Masse ebenfalls fluorescirender Krystalle bildete. Beide werden im Dunkeln und bei Abschluss des Sauerstoffes braun, verlieren aber die Eigenschaft der Fluorescenz nicht. Aus allen über 360° erhaltenen Fractionen setzten sich Paraffinkrystalle, etwa 2 % des ganzen Theers ab. Phenole sind vorwaltend in den zwischen 185—260° siedenden Fractionen (32—36 %) vorhanden, in den zwischen 210 und 260° siedenden bilden sie die Hauptmasse (92 %).

Sapotaceae.

Achras Sapota. G. Michaud [1]) hat aus den *Sapotillepflaumen*, den Früchten der in Westindien und Südamerika heimischen und cultivirten Sapotacee Achras Sapota L., ein Glykosid, Sapotin, gefunden. Es bildet kleine, bei 240° schmelzende Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, nicht in Benzin, Chloroform und Aether lösen. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Es entspricht der Formel $C_{29}H_{52}O_{20}$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glykose und eine in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Substanz, Sapotiretin, $C_{17}H_{32}O_{10}$.

Mimusops Balata. Eins der werthvollsten Waldproducte Surinams, welches in beträchtlichen Mengen exportirt wird, ist die kautschukähnliche, unter dem Namen *Balata* bekannte Substanz, welche unter den Guttaperchasubstituten die erste Stelle einnimmt. Das Balata-Gummi besitzt die Elasticität des Kautschuks, die Dehnbarkeit der Guttapercha, es ist leicht zu erweichen, wird bald plastisch und lässt sich ebenso leicht formen wie Guttapercha. Der Baum ist über die ganze Kolonie verbreitet und braucht zur Gewinnung der Balata, welche augenblicklich allerdings noch mit unzulänglichen Werkzeugen geschieht, nicht gefällt zu werden, so dass eine Ausrottung des Baumes nicht zu befürchten ist. Balata

1) Amer. Chem. Journ. XIII, 572.

wird hauptsächlich nach den Vereinigten Staaten exportirt, geringere Mengen gehen nach Holland und Grossbritannien [1]).

Ueber einige *neue Kautschukpflanzen* berichtet G. Holle [2]). Die hauptsächlich kautschukführenden Pflanzen gehören zu den Familien der Apocyneen, Artocarpeen und Euphorbiaceen. Neuerdings wird berichtet, dass grössere Mengen von Kautschuk von Südamerika in den Handel gelangen. Es ist dies der sogen. Balata-Kautschuk von Paramaribo, der Hauptstadt von Niederländisch-Guyana. Dieser Balata-Kautschuk soll aus dem Milchsafte von Mimusops globosa Gaertn. und M. balata Gaertn. aus dem Flussgebiet des Demarara gewonnen werden. Die Familie der Sapotaceen, zu welcher diese beiden Species gehören, dürfte somit eine neue, reichhaltige Quelle des für unsere Industrie so wichtigen Naturproductes eröffnen, denn die Gewinnung wird sich auf sämmtliche Arten dieser Familie (ca. 400), welche in allen Ländern der heissen Zone und namentlich in Afrika vorkommen, erstrecken. Der Verf. hat sämmtliche in Herbarien enthaltenden Sapotaceen untersucht und gefunden, dass sie sämmtlich mit Milchsaft führenden Schläuchen ausgerüstet sind und nur dann als solche anzuerkennen sind, wenn sie neben einzelligen zweiarmigen Haaren mit Milchsaftschläuchen und eigenthümlichen in den Zellen des Blattfleisches vorkommenden, tropfenförmigen Kautschukkörpern versehen sind. Die Milchsaftbehälter der Kautschukpflanzen sind vollständig geschlossene Zellen, welche von dem sie umgebenden Parenchym nur durch den besonderen Inhalt verschieden sind. In der Axe kommen sie in der primären wie secundären Rinde, wie auch im Marke vor. Im Blatte begleiten sie meist die Gefässbündel. Der Verf. fand, dass diese Secretschläuche zuweilen Gefässnatur zeigen, da die Querwände mit deutlichen, einfachen, kreisrunden Perforationen versehen sind. Die Untersuchung des emulsionsartigen Inhaltes ergab, dass neben den gummiharzigen Substanzen auch ein feinkörniger Krystallsand von Calciumoxalat enthalten ist. Es kommen Schläuche vor, welche fast nur ganz reinen Krystallsand enthalten, sowie solche, in welchen mehr oder weniger Sand und Secret gemischt sind. Ausserdem scheinen manche nur Secret zu enthalten. Die in der Emulsion enthaltenen Kautschukkörper sind unregelmässig geformte, das Licht doppelt brechende Massen, welche in fast allen Zellen des Blattfleisches einzeln oder zu mehreren, in den Palissadenzellen häufig zu zweien oder zu dreien vorkommen. Dieselben färben sich durch Jodlösung gelblich und verändern sich durch concentrirte Schwefelsäure nicht weiter; Javell'sche Lauge, Kaliumhydrat und Alkohol lassen sie unberührt; in Aether verändern sie ihre Form, ohne sich zu lösen; beim Erwärmen schmelzen sie, und stärkeres Erhitzen macht sie verschwinden; mehr oder weniger löslich zeigen sie sich in Chloroform, in Schwefelkohlenstoff und namentlich

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1253, 1089.
2) Archiv der Pharm. 1893, 667.

in Benzol. Diese Kautschukkörper sind als ein Endproduct der Assimilationsenergie anzusehen, welche zum Aufbau des Pflanzenkörpers einstweilen nicht mehr nöthig sind und in die Milchsaftschläuche abgelagert werden. Gleichzeitig mit der Absonderung des Milchsaftes scheint der Eintritt des Kalkoxalates in die Schläuche zu erfolgen. Bei denjenigen Schläuchen, welche fast nur Krystallsand enthalten, lässt sich vermuthen, dass hier der Milchsaft bei Wasser oder sonstigem Nahrungsmangel die Rolle eines Reservematerials zu übernehmen hat. In biologischer Hinsicht scheint also auch der Milchsaft der Sapotaceen die Aufgabe zu erfüllen, seine Wirthe geeignet zu machen, in den oft lange Zeit wasserarmen, von glühender Sonne durchflutheten Tropen erfolgreich den Kampf ums Dasein zu führen. Auch der Bau der lederartigen Blätter scheint diesen Verhältnissen angepasst zu sein.

Saxifragaceae.

Heuchera americana. Eine Studie über die *Structur des Rhizoms* liefert Edson G. Bastin[1]). Die zu den Saxifrageen gehörige Pflanze ist in felsigen Waldregionen von Connecticut bis Alabama nicht selten und geht westlich bis Minnesota und Illinois. Das kurze, dicke, knotige Rhizom, von dem zahlreiche konische oder etwas spindelförmige, sich verzweigende Wurzeln entspringen, ist als kräftig adstringirende Droge unter dem Namen Alaunwurzel viel im Gebrauch, besonders als Heilmittel gegen Durchfälle, Aphthen und Menorrhagie. Es ist fleischig, $^{1}/_{2}$—$^{3}/_{4}$ Zoll dick und 2—4—5 Zoll lang. Es zeigt auf dem Durchschnitte aussen eine rauhe Korkschicht von verschiedener Dicke, woran sich nach innen zu eine ganz aus weichem stärkemehlhaltigen Parenchym bestehende dünne Rinde schliesst, dann folgt ein grosser centraler Cylinder mit wenigen keilförmigen Xylenmassen, in unregelmässigen Zwischenräumen von einander angeordnet und stets von breiten Massen von Parenchym umgeben, das wenig oder kein Amylum führt, endlich ein grosses centrales Mark. Charakteristisch ist der Holzcylinder, der in manchen Wurzeln im Centrum von einem Bande verholzten Gewebes durchkreuzt wird, das ganz aus Tracheïden und Treppengefässen besteht. Das Amylum ist kleinkörnig, die Körnchen meist einfach, glatt und rundlich oder länglich, ohne deutliche Zeichnung, nur die grössten zeigen eine Spalte an dem centralen oder subcentralen Hilum. Zwei- oder dreikernige Körnchen sind nicht selten. Nur bei den grössesten Körnern ist ein Kreuz in polarisirtem Lichte deutlich. Alte Wurzeln enthalten Sphärokrystalle von Calciumoxalat in grosser Zahl, oft in kreisförmiger Anordnung (besonders im Holzcylinder). Die eisenbläuende Heucheragerbsäure kommt reichlich in sämmtlichen Geweben des Rhizoms und der Wurzeln vor, am meisten in den Zellwänden und in den nicht stärkemehlführenden Zellen, am wenigsten enthalten die jüngeren Korkzellen. Durch

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 467.

die Alkanninprobe lassen sich kleine Mengen Harz, mitunter in irregulären oder knotigen Massen, in den Zellen nachweisen.

Scrofulariaceae.

Digitalis ferruginea. Goldenberg[1]) hat gefunden, dass Digitalis ferruginea 10 Mal so stark auf das Herz von Versuchsfröschen wirkte als D. purpurea. Er schlägt deshalb vor, die Digitalis purpurea durch D. ferruginea zu ersetzen. Am gehaltreichsten an Glykosiden erwiesen sich die Samen der Digitalisarten, dann die Blätter und zuletzt die Stengel.

Solanaceae.

Atropa Belladonna. Ueber eine *Verfälschung der Belladonnawurzel* berichtet Clement. B. Lowe[2]). Derselbe beobachtete bei einer aus Europa stammenden Belladonnawurzel eine Beimischung der Wurzel von Phytolacca decandra, welche in Amerika arzneiliche Verwendung findet. Die beiden Drogen unterscheiden sich durch die Korkschicht. Diejenige der Belladonnawurzel ist hellgraubraun, die der Phytolacca ist gelblichbraungrau und trägt charakteristische in der Längsrichtung angeordnete Korkwarzen von heller Farbe. Auf dem Querschnitt ist das Cambium der Belladonnawurzel dunkel, die Holztheile von hellgelber Farbe und radial angeordnet. Der Holzkörper der Phytolaccea ist weisslich und zeigt deutlich concentrische Schichtung.

Ueber die *Werthbestimmung der Belladonnablätter und der Belladonnawurzel* s. S. 17 u. 26.

Datura Stramonium. Nach Untersuchungen von A. Dohme[3]) über den *Alkaloïdgehalt im Stechapfel* enthalten die frischen Theile des Stechapfels mehr Alkaloïd als die getrockneten, und die Stengel sind am reichhaltigsten, danach die Samen, hierauf die Blätter, am alkaloïdärmsten sind die Blätter. Im Juli und August sind die Pflanzentheile am reichsten. Keller's Methode giebt höhere Werthe als Dragendorff's.

Ueber die *Werthbestimmung der Stechapfelblätter* s. S. 27.

In Bezug auf *Hyoscyamus* hebt Usher hervor, dass man sehr häufig das einjährige Bilsenkraut mit der Pflanze des ersten Jahres vom zweijährigen Bilsenkraut verwechsle, obschon die Unterscheidung keine Schwierigkeiten bietet, indem die aus letzterer bestehende Herba Hyoscyami ausschliesslich von Blättern gebildet wird, während die aus der einjährigen Varietät bestehende Droge Blätter und Blüthen aufweist. Die einjährige Varietät will Usher überhaupt ausgeschlossen wissen, gleichviel, ob sie deutschen oder englischen Ursprunges ist, während er Bilsenkraut von der zweiten Varietät auch im ersten Jahre ihres Wachsthums für zu-

1) Südd. Apoth. Ztg.; durch Pharm. Centralh. 1894, 138.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 353.
3) Pharm. Rundsch. Newyork 1894, 227.

lässig erachtet, zumal da die Pflanze des zweiten Jahres nicht immer beschafft werden kann. Dass übrigens die einjährige Varietät in ihrem Gehalte an Hyoscyamin und Scopolamin der zweijährigen Pflanze im ersten oder zweiten Jahre nachsteht, ist bisher nicht durch ausreichende chemische Untersuchungen nachgewiesen worden, und die Ansicht, welche Gerrard [1]) vertritt, dass sie, wenn das Trocknen und Aufbewahren in richtiger Weise geschehen sei, recht wohl die zweijährige Varietät ersetzen könne, hat gewiss viel für sich. Die zweijährige Pflanze liefert ein besser aussehendes Product, und dies „Sentiment" ist es wohl in erster Linie, das auch den höheren Preis dieses Productes bestimmt, nicht aber die problematische pharmakologische Superiorität. Allerdings ist der Riechstoff in der Varietas annua in weit geringerer Menge vorhanden oder er fehlt ganz, aber nicht dieser bedingt die Activität, sondern die mydriatischen Alkaloïde der Pflanze. Zur Unterscheidung dient aber nicht bloss der mangelnde Geruch der einjährigen Pflanze, sondern auch die weit grössere Kürze der Blätter. Man wird übrigens in England Herba Hyoscyami des zweiten Jahres in Zukunft in hinreichender Menge und zu mässigem Preise haben können, da es Usher gelungen ist, ein Mittel wider die Insecten zu finden, die früher die Blätter in bedeutendem Maasse schädigten und den Ernteertrag beträchtlich verringerten. Das Mittel besteht in einer Mischung von gleichen Theilen Salz, Russ, Schwefel und Kalk.

Ueber die *Werthbestimmung des Bilsenkrautes* s. S. 26.

Ueber das *fette Oel der Bilsenkrautsamen* s. Organ. Verbdgn.

Lycopersicum esculentum. Die *Tomatenzucht im Garten der Landapotheke;* von Ludwig Bernegau [2]).

Ueber *Scopolia atropoïdes* hat Jos. Nevinny [3]) eine Monographie veröffentlicht. Nach einer ausführlichen Beschreibung der Pflanze erörtert der Verf. die vielseitige Verwendung, welche die Pflanze von altersher in der Arzneikunde gefunden hat. Von der Mitte dieses Jahrhunderts ab fiel die Pflanze der Vergessenheit anheim, um neuerdings von London aus wieder ihren Kreislauf zu beginnen. Arzneilich verwendet werden Wurzelstock und Blatt. Der Wurzelstock ist hin- und hergebogen, durch die besonders auf der Unterseite hervortretenden Einschnürungen gegliedert — einzelne Glieder schwach knollenförmig verdickt — von oben nach unten zu etwas zusammengedrückt, ca. 9 cm lang, 1½—4 cm dick, grau bis hellbräunlich. Oberseits ist der Wurzelstock mit zahlreichen Stengelnarben besetzt. Der ovale gelblich weisse Querschnitt zeigt eine dünne Rinde, die in der Nähe des dunkleren Cambiumringes undeutlich radial gestreift erscheint. Im Holzkörper sieht man einzelne in radialer Richtung angeordnete, gelbliche Gefässbündelchen; sie verdichten sich, gegen den Cambiumring zu, zu kurzen, fein porösen Holzstrahlen. Aeltere verholzte

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, 203; durch Pharm. Ztg. 1894, 797.
2) Apoth. Ztg. 1894, 797. 3) Pharm. Post 1894, 333.

Rhizome weisen eine deutliche Sonderung in gelbliche, fein poröse Holzstrahlen und breite, weissliche Markstrahlen auf. Ein Mark ist häufig und führt gewöhnlich mehrere kleine Gefässbündel; oft ist dasselbe zerstört. Die mikroskopische Untersuchung des Wurzelstockes zeigt nahezu denselben Bau, wie die Belladonnawurzel. Die Grösse der Stärkekörnchen entspricht jener der Belladonnastärke, doch sind durchschnittlich grössere Körner häufiger. Auch scheinen — im Gegensatz zur Belladonna — die zusammengesetzten Körner sehr häufig aus mehr als drei Körnchen zu bestehen. Die Blätter, welche den Belladonnablättern ähnlich sehen, sind sehr dünn, durchscheinend, hellgrün, bis 18 cm lang, bis 9 cm breit, eiförmig bis spatelförmig, ganzrandig oder wellenrandig, spitz oder zugespitzt, an dem Blattstiel herablaufend, glatt, zuweilen runzelig, ganz kahl; einnervig, der Primärnerv auf der Unterseite kielartig hervorspringend, weisslich, Sekundärnerven zahlreich, schlingläufig, die übrige Nervatur deutlich, Tertiärnerven theils netzförmig, theils verbindend. Der Bau des Blattes entspricht ebenfalls jenem der Belladonnablätter. Der Unterschied liegt nur darin, dass das Scopoliablatt gar keine Haargebilde zeigt und Krystallzellen ganz fehlen oder nur sehr spärlich auftreten. — Der Wurzelstock der Scopolia Japonica sieht äusserlich der heimischen Droge sehr ähnlich. Doch erscheint er leichter, kleiner, dagegen gliederreicher, mit kürzeren Gliedern und seichteren Einschnürungen. Einen Unterschied im mikroskopischen Verhalten vermochte Verf. nicht aufzufinden. — Chemisch ist die Scopoliawurzel hauptsächlich von E. Schmidt untersucht worden. Derselbe fand in der Scopolia japonica: Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin, Cholin und einen Schillerstoff, das Scopoletin. Das Rotoïn Langgaards ist kein Alkaloïd. Der Wurzelstock von einer cultivirten Scopolia Hardnackiana enthält Hyoscyamin und Schillerstoff. Zwischen Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin herrschen bestimmte Beziehungen; sie können unter gewissen Bedingungen ineinander übergehen. Scopolia atropoïdes enthält neben Scopolamin, welches sich in Scopolin und Atropasäure spaltet, Hyoscyamin, Atropin und Scopoletin-Methylaesculetin.

Scopolia carniolica. Eine Mittheilung von Nagelvoort [1]), wonach er in den Blättern eines im Garten gezogenen Exemplars von Scopolia carniolica Hyoscyamin auf chemischem Wege nicht nachzuweisen im Stande war, legt zwar die Möglichkeit nahe, dass die Cultur an dem negativen Ausfalle der Prüfung schuld sei, doch dürfte, um so mehr als bei cultivirter Atropa Belladonna stets Alkaloïd in sämmtlichen Pflanzentheilen nachweisbar ist, die physiologische Reaction auf das Auge noch nachträglich zu versuchen sein, um ein sicheres Resultat zu erhalten.

In der *Wurzel von Scopolia carniolica* hat E. Schmidt [2]) *Rohrzucker* aufgefunden. Da Verf. bei der Untersuchung sein Augenmerk in erster Linie auf die Isolirung des von J. F. Eykman

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 432. 2) Apoth. Ztg. 1894, 6.

entdeckten Glykosides „Scopolin“, der Grundsubstanz des von E. Schmidt früher untersuchten und als Methylaesculetin charakterisirten „Scopoletins“, richtete, verfuhr Verf. bei der Verarbeitung der Wurzel von Scopolia carniolica im Wesentlichen nach den Angaben dieses Forschers. Zerkleinerte, getrocknete Scopoliawurzel wurde zu diesem Zwecke wiederholt mit Alkohol von etwa 85 % extrahirt, und die mit einander gemischten Auszüge wurden alsdann durch Destillation von dem grössten Theile des Alkohols befreit. Aus dem hellbraun gefärbten, sauer reagirenden Destillationsrückstande schied sich nach dem Erkalten eine beträchtliche Menge eines mit harzartigen Producten gemischten, fetten Oeles ab, welches durch Abfiltriren getrennt wurde. Die auf diese Weise erzielte Flüssigkeit wurde alsdann in flachen Schalen zur allmählichen Abscheidung des „Scopolins“ bei Seite gestellt. Nachdem das Liquidum durch freiwillige Verdunstung dicke Sirupconsistenz angenommen hatte, erfolgte allmählich eine nicht unbeträchtliche Ausscheidung von kleinen, farblosen Krystallen, die fest an den Wandungen der Schalen anhafteten. Als keine wesentliche Vermehrung dieser Krystalle eintrat, wurde die sirupartige Flüssigkeit möglichst abtropfen gelassen, die restirenden Krystalle mit verdünntem Alkohol gewaschen und schliesslich aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Hierdurch resultirten farblose, durchsichtige, monokline Krystalle, die dem Habitus und dem Gesammtverhalten nach wenig Aehnlichkeit mit den Eigenschaften des gesuchten „Scopolins“ zeigten. Sie lösten sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung reducirte bei einmaligem Aufkochen weder Fehling'sche Kupferlösung, noch ammoniakalische Silberlösung. Nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren trat dagegen starke Reduction ein. Concentrirte Schwefelsäure nahm allmählich eine schwarze Färbung an, wogegen Salpetersäure und Kalilauge nicht gefärbt wurden. Der Geschmack der fraglichen Krystalle war ein rein süsser. Nach den Ergebnissen der von G. Kleine weiter angestellten Untersuchung ist an der Identität dieser Verbindung mit Rohrzucker nicht zu zweifeln; auch ist es sehr wohl möglich, ja bei der sonstigen Analogie der übrigen Bestandtheile sogar wahrscheinlich, dass auch die Wurzeln von Scopolia atropoïdes, Sc. japonica und Sc. Hlardnackiana Rohrzucker enthalten.

Solanum aculeatissimum Jacq. ist eine in Brasilien häufig vorkommende schädliche Solanee, die arzneilich kaum verwendet wird und nur deshalb Beachtung verdient, weil die Früchte, selbst in getrocknetem Zustande, eine reichliche Menge Solanin liefern. Die Pflanze ist nach G. Peckolt [1]) 22—30 cm hoch, ästig, strauchartig auf allen Theilen weichflaumig behaart und mit zahlreichen, nadelförmigen scharfen Stacheln besetzt. Die Blätter sind herzförmig oder eirund, unterseits behaart und mit länglichen Stacheln bekleidet. Die Blüthe bildet eine fast stiellose, wenig blüthige

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Vereins 1894, 390.

Trugdolde mit weisser, ca. 27 mm grosser Blüthenkrone. Die Beeren sitzen auf dem ein wenig vergrösserten Kelche, sind rund, von 2—3 cm Durchmesser, glatt, saftlos, im unreifen Zustande weiss mit grünen Streifen und Flecken; reif sind sie von goldgelber oder orangerother Farbe. Die zahlreichen Samen sind flach, fast dreikantig, mit breitem fast häutigem Rande. Die Pflanze liefert zweimal im Jahre Früchte. Von Thieren werden dieselben gemieden. Indessen kommen doch Vergiftungen vor, welche sich durch Lähmung der hinteren Extremitäten und trommelartiges Aufschwellen des Leibes äussert. Als Antidot benutzen die Pflanzer eine Mischung von Magnesia und Milch, dann Ricinusöl. In 1000 g der Früchte wurden gefunden:

	gelbe Früchte	rothe Früchte
Wasser	950,000	949,330 g
Solanin	5,170	1,570 „
Wachs	0,340	0,560 „
Fett	2,110	2,570 „
Weichharz	1,680	0,950 „
Zucker	7,250	8,490 „
Organ. Säuren . .	2,250	1,870 „
Farbstoffe	6,930	8,580 „
Eiweiss, Gummi etc.	4,350	5,870 „
Asche	19,600	19,800 „

Zur Darstellung des Solanins bewährte sich am besten folgende Methode: Die reifen Früchte werden in einem Marmormörser zu einer homogenen Masse gestossen, mit frisch bereitetem Kalkhydrat gemischt, bei gelinder Wärme getrocknet, pulverisirt und wiederholt mit siedendem Alkohol von 0,839, extrahirt, und der Auszug bis auf einen geringen Rückstand destillirt. Dieser wird dann der Kälte ausgesetzt, und die ausgeschiedene krystallinische Masse auf bekannte Weise gereinigt. Die Früchte dieser Solanumart enthalten mehr Solanin als alle Pflanzen, welche zur Solaninbereitung benutzt werden.

Solanum carolinense. Aus den *Wurzeln und Beeren* dieser in Nordamerika einheimischen Solanumart (Giftkartoffel) isolirte J. U. Lloyd [1]) einen im orthorhombischen System krystallisirenden Körper, dem er als chemischem Individuum den Namen Solnin gab. Erhalten wurde dieses Alkaloïd durch alkoholische Extraction der Wurzel und wiederholte Fixirung und Isolirung mit Schwefelsäure und Ammoniak und Extraction mit Chloroform, bis schliesslich die Base in weissen glänzenden Täfelchen aus kochendem Aether krystallisirte. Das Solnin ist unlöslich in Wasser und verdünntem Ammoniak und giebt mit — verdünnten — Säuren äusserst und anhaltend bitter schmeckende Salze, die noch nicht krystallinisch erhalten wurden. Sehr leicht löslich ist es in Chloroform und kochendem Alkohol; aus letzterem krystallisirt es in breiten, nadelförmigen, dem Hydrastin ähnlichen Krystallen. Lloyd lässt es noch dahingestellt sein, ob sein Solnin identisch ist

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 161.

mit dem von Krauss aus dieser Pflanze isolirten Alkaloid, das letzterer als Solanin angesprochen hat. So lange aber die von Wittstein aufgestellten Charakteristica für Solanin, nämlich flache, quadratische Krystalle und Unlöslichkeit in Aether gelten, so lange hält Lloyd seinen Körper, den er gerade aus Aether rein erhalten hat, und der im orthorhombischen System krystallisirt, verschieden vom Solanin.

Sterculiaceae.

Wahrscheinlich von einer Sterculiacee stammt ein *traganthähnliches Gummi aus Ostafrika*, welches C. Hartwich von dem Handelshause E. H. Worlée & Co. in Hamburg erhielt und über welches derselbe folgende Mittheilungen macht[1]).

Das Gummi zeigt bei oberflächlicher Betrachtung Aehnlichkeit mit Traganth. Zahlreiche Stücke sind bis 5 cm lang und schmal bandförmig. Die Tendenz, sich schneckenförmig einzurollen, fehlt, ebenso die Längsstreifung. Ausserdem sind zahlreiche rund-fadenförmige, zwirnsfadendünne Stücke vorhanden. Die Hauptmasse besteht aus traubenförmigen Stücken und rundlichen Knollen, die in der Form dem arabischen Gummi ähnlich sehen. Die Farbe ist fast durchschnittlich ein schmutziges Weiss, dünne Stücke sind rein weiss, die grössten Knollen, die ca. 4 g schwer sind, sind leicht gelblich.

Der Querschnitt lässt von der für Traganth so charakteristischen zelligen Struktur keine Spur erkennen, ebenso ist es nicht möglich, Stärke nachzuweisen.

Mit Wasser übergossen, quillt die Droge ausserordentlich stark auf und liefert einen fast farblosen, etwas körnigen Schleim, dessen völlige Lösung aber erst durch stundenlanges Kochen zu Stande kommt. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, giebt mit Bleiessig, nicht mit Bleiacetat eine Fällung. Alkohol fällt den Schleim wieder aus, ebenso trockenes Ammoniumsulfat. Dieselbe wässerige Lösung polarisirt rechts. Mit Salpetersäure liefert das Gummi Schleimsäure und Oxalsäure, mit Schwefelsäure Furfurol. Mit Kalilauge erwärmt färbt es sich gelblich.

Es besteht danach grösstentheils aus Bassorin und es unterliegt keinem Zweifel, dass es für viele Zwecke der Pharmacie und der Technik sehr wohl verwendbar ist. Eine Schwierigkeit würde für manche Verwendungen darin liegen, dass es sich verhältnissmässig schwer löst.

An einigen Rindenstücken konnte Verf. die Entstehung des Gummis, welche von der Mittellamelle aus beginnt, genau verfolgen und weitere Unterschiede vom Traganth feststellen. Es sind die peripheren Partien der Rinde, welche dies Gummi liefern, während Traganth von dem Mark und den Markstrahlen aus entsteht. Mit Phenol und Naphtol giebt das Gummi keine Färbungen, während Traganth mit diesen beiden Reagentien eine röthliche Farbe annimmt.

1) Archiv der Pharm. 1894, 43.

Die Annahme der Abstammung der Droge von einer Sterculia-Art findet darin eine Stütze, dass das von verschiedenen Autoren: Flückiger, Guibourt, Maiden etc. beschriebene Sterculia-Gummi in verschiedenen Puncten mit der Droge übereinstimmt. Ausserdem zeigt der Bau der Rindenstückchen kein Merkmal, welches der Ableitung von den Sterculiaceen widerspricht.

Sterculia acuminata. Ueber die *Bissy-Nüsse, die Kola Westindiens,* berichtet eingehend Fred. B. Kilmer[1]). Auf allen Inseln ist die Frucht unter dem Namen Bissy oder Bissi bekannt, die Bezeichnung „Kola" ist erst neuerdings eingeführt worden. Die geographische Verbreitung der Cola acuminata kann nicht genau begrenzt werden. Sie findet sich auf Cuba, Jamaika, Porto Rico, den Leewards-Inseln, Windwards-Inseln, Trinidad etc. Zerstreute Pflanzen fand Kiimer an der brasilianischen Küste, am Amazonenstrom, Guyana, Venezuela, Costa Rica, Nicaragua und Honduras. Dort, wo die Banane und Cacaopflanze gedeihen, scheint auch die Kola gefunden zu werden. Im Allgemeinen erreicht die Kola in Westindien eine Höhe von 20—40 Fuss und hat in ihrem Habitus Aehnlichkeit mit dem Wallnussbaum oder der tropischen Orange. Der Baum liefert nicht nur die werthvolle Frucht, sondern auch ein vorzügliches Holz und wird auch in den Tropen als Schatten spendender Baum hochgeschätzt. Schon vom fünften Jahre ab trägt der Baum Früchte und erreicht mit dem zehnten Jahre den Höhepunct seiner Ertragsfähigkeit. Die Früchte reifen zweimal im Jahre: im Hochsommer und zu Ende des Winters. Der Ertrag ist um so reicher, je feuchter und lehmreicher der Boden beschaffen ist. Das Alter der Bäume soll gegen 50 Jahre betragen, doch dürfte sich dies jetzt noch bedeutend erhöhen, da man die werthvolle Kola jetzt sehr sorgfältig cultivirt. Der Ernteertrag ist ein ziemlich reichlicher: eine Blüthe liefert oft $^1/_2$ Pfund Nüsse, ein Baum 100—150 Pfund, ein Acre ungefähr 7—10000 Pfund. Leider werden nur die für den einheimischen Gebrauch bestimmten Nüsse mit Sorgfalt gesammelt, die für den Export bestimmten werden mit weniger Aufmerksamkeit behandelt und gelangen meist an ihren Bestimmungsort, wenn bereits verschiedene Zersetzungen der wirksamen Bestandtheile stattgefunden haben. Dass die Analysen der Kolanüsse so abweichende Resultate ergeben haben, darf hiernach nicht Wunder nehmen. Die Anzahl der Kotyledonen, welche in den einzelnen Nüssen zwischen 2—5 schwankt, bedingt den Werth der Kola. Ebenso werden die weissen Nüsse vorgezogen. Diese geringen Unterschiede berechtigen indessen noch nicht zur Annahme verschiedener Varietäten. Die ausserordentlich vielfache Verwendung der Kola ist bekannt. Es wird fast ausschliesslich die frische Frucht gekaut und der faserige Theil fortgeworfen, aber auch in Verbindung mit anderen Genussmitteln sind zahlreiche Kola-Zubereitungen in Gebrauch, Alkohol, Kaffee und

1) Amer. Druggist and Pharm. Record. 1894, Vol. XXV, No. 10, 356.

Thee werden in den Tropen am zweckmässigsten durch die Kolafrucht ersetzt, welche ausserdem keine schädlichen Nachwirkungen, wie jene Stimulation hinterlässt. Der Verf. hat an sich selbst die vorzügliche Wirkung der Kola erprobt und kann die hervorragenden Eigenschaften nicht genug rühmen. Auch als Heilmittel bei vielen Krankheiten wird es angewendet, als Gegengift bei verschiedenen Vergiftungen, namentlich aber als Alkohol-Antidot. Die westindische Kolafrucht besitzt nach der Befreiung vom Perikarp ein Gewicht von 85—575 g. Die äussere Haut ist zäh, glänzend und fest mit dem Kern verwachsen. Die Epidermis ist hellviolett oder gelblich weiss und wird unter dem Einfluss des Lichtes bald braun gefärbt. Die Kotyledonen sind fest und hart und enthalten Stärke in ihren Zellen. Mit heissem Wasser übergossen, entsteht ein schwach aromatischer, dem Cacao nicht unähnlicher Geruch. Ausser den bereits durch Knebel und Heckel bekannten Körpern hat der Verf. ein diastatisches Ferment in der Kola nachgewiesen, welches er Kolazym nennt und welches unter dem Einfluss von Luft und Licht eine zersetzende Thätigkeit auf die übrigen Kolabestandtheile ausübt und dabei selbst eine Zersetzung erleidet. Wie schnell diese Umsetzungen vor sich gehen, zeigt sich beim Kauen: Der zuerst bittere und adstringirende Geschmack wird durch die Wirkung des Speichels sehr bald in einen angenehm süssen verwandelt. Beim Kauen wird dann das Coffeïn in Freiheit gesetzt und darin liegt das Uebergewicht über die übrigen coffeïnhaltigen Drogen, welche nur freies Coffeïn enthalten. Es werden daher auch nur diejenigen Kolapräparate eine zufriedenstellende arzneiliche Wirkung ausüben können, welche aus frischem Material bereitet worden sind. Weitere Mittheilungen, namentlich über die Verschiedenheit der Bissy-Nuss von der afrikanischen Kola, stehen in Aussicht. (Mit drei Abbildungen.)

Theobroma Cacao. Beiträge zur Histochemie der Cacaosamen lieferte T. F. Hanausek [1]). In einem Aufsatze, der in der Pharmaceutischen Zeitschr. für Russland (1892, XXXI, No. 18, p. 273—375) unter dem Titel „Die Cultur und die Gewinnung des Thees auf Ceylon, Java und in China" (Fortsetzung) publicirt worden ist, beschreibt W. A. Tichomirow auch das Aussehen der frischen reifen Cacaosamen, die nach ihm nicht, wie bisher allgemein angenommen worden ist, weisse, beziehungsweise farblose, sondern deutlich rothviolette Kotyledonen besitzen sollen. Die Resultate der Untersuchungen von Hanausek, die grösstentheils mit denen Tschirch's übereinstimmen, lauten dahin, dass weder in unreifen, noch in reifen frischen Samen das Cacaopigment fertig gebildet enthalten ist. Vergleicht man damit die Angaben von Tichomirow, so erscheinen doch wohl nur zwei Fälle möglich; entweder haben Tschirch und H. gewisse Sorten von Cacaosamen untersucht, in welchen die Pigmentbildung viel später — nach der Vollreife, Trockenreife — eintritt, während Tichomirow Sorten

1) Pharm. Post 1894.

beobachtete, welche viel früher ihr Pigment ausbilden; oder Tichomirow hat doch nur vollreife Cacaosamen unter der Hand gehabt. Der erstere Fall wird durch gar keine anderweitigen Beobachtungen gestützt und ist nur wenig wahrscheinlich; der zweite Fall, nach welchem aber die frischen, reifen Samen pigmentlos sind und erst nach längerer Anreifung (Trocknen) ein Pigment bilden, erfährt auch durch die chemischen Untersuchungen von Hilger u. A. eine Bestätigung, die sich kaum wird zurückweisen lassen.

Ueber *Cacao* s. auch Nahrungs- und Genussmittel.

Styraceae.

Styrax Benzoin. Dem im Jahresber. (1893, 186) gegebenen Referat über die *Untersuchungen der Benzoë* von F. Lüdy [1]) ist noch Folgendes hinzuzufügen: Zu seinen Untersuchungen hatte der Verf. ein Rindenmaterial zur Verfügung, welches Tschirch auf Java von 10jährigen und älteren Bäumen gesammelt hatte. Ein Stammstück besass einen Durchmesser von 4½ cm und war mit einer sehr dünnen, röthlich braunen, ziemlich glatten, mit weissen Flecken versehenen Rinde bekleidet. Die Rindenstücke von älteren Bäumen waren röthlich braun und zeigten gegen Aussen starke Borkenbildung, gegen Innen aber ein glattes Aussehen. Der anatomische Bau sämmtlicher Rindenstücke entsprach vollständig den von Tschirch beschriebenen, aus Siambenzoë ausgelesenen Rindenstücken. Auf eine schmale Korkzone folgt die ebenfalls schmale primäre Rinde; dann folgt die breite von Markstrahlen durchzogene secundäre Rinde mit Nestern von Brachysklereïden und Bastzellen, welche von Krystallfasern mit vortrefflich ausgebildeten Kalkoxalatkrystallen begleitet werden, Secretbehälter fehlen. Die Markstrahlen sind ein- oder mehrreihig. In dem Zellinhalt derselben tritt zuerst ein bräunlicher Körper auf, und erst dann beginnt die Verharzung der Zellmembranen. Nach und nach schreitet dieselbe weiter fort, erfasst das umgebende Phloëmparenchym und endlich sogar Bastzellen und Sclereïden. Da die Auflösung immer nur an der dem lysigenen Harzkanal zugekehrten Seite erfolgt, so geht daraus hervor, dass auch hier die Auflösung der Membranen in Harz keine Erscheinung ist, die der Membran selbst eigen ist, sondern die unter dem Einflusse von in dem lysigenen Canale enthaltenen und wohl zunächst in den Markstrahlenzellen gebildeten lösenden Agentien erfolgt. — Auch der Holzkörper wird in Mitleidenschaft gezogen. Die Verharzung beginnt auch hier in den Markstrahlzellen. Auch hier tritt zuerst ein bräunlicher Körper im Inhalte auf, dann verharzen die Membranen, und ist erst der lysigene Canal gebildet, so fallen der Verharzung auch die umgebenden Elemente, Gefässe, Libriform und Holzparenchym anheim. Da in der unverletzten Rinde sich keine Secretbehälter und keine Secrete

1) Archiv der Pharm. 1893, S. 90—93.

vorfinden, dagegen Gerbstoff in grosser Menge besonders in den Rindenstrahlen vorkommt, da ferner in der Benzoë in grosser Menge ein Alkohol, das Resinotannol, welches sich wie Gerbstoff verhält, enthalten ist, da endlich die Harzbildung ihren Anfang in den Rindenstrahlen nimmt, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die Benzoë aus dem Gerbstoffe der Rinde entsteht, sich unter rückschreitender Metamorphose der Zellmembran vermehrt, und sich dann in lysigenen Räumen befindet; wachsen diese Räume stark an, so bilden sie Harzgallen.

Ueber die *Bestandtheile der Sumatrabenzoë* giebt E. Schmidt [1]) eine kurze Notiz. Bruchstücke einer grossen Arbeit von C. Denner sind es, deren eigentliches Manuscript verloren gegangen, deren Präparate jedoch noch vorhanden sind, die Schmidt zur Ergänzung und Bestätigung der Lüdy'schen Angaben mittheilt. Denner verarbeitete 20 kg echter Sumatra-Benzoë nach dem Verfahren von Busse (Ber. IX. 830), sowie nach eigenen Methoden und erhielt hierbei nachfolgende Stoffe: freie Benzoësäure, freie Zimtsäure, Styrol, Vanillin, Benzaldehyd, Styracin, Zimtsäure-Benzyläther und drei, den Storesinen des Storax ähnliche, als Benzoresine bezeichnete Körper. Während Lüdy den Benzaldehyd nur durch den Geruch nachweisen konnte, war es Denner gelungen, diesen Körper in so grosser Menge zu isoliren, dass er durch die Elementaranalyse sowie durch Verbindungen weiter charakterisirt werden konnte. Zur Isolirung des genannten Aldehydes wurde die ätherische Lösung der Benzoë mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung wiederholt geschüttelt und letztere Lösung, nachdem sie schwach alkalisch gemacht war, von Neuem mit Aether behandelt. Nach Verdunsten des Aethers resultirte dann der Benzaldehyd, während die Natriumbisulfitlösung nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure, Vertreiben der schwefligen Säure mittelst Kohlensäure beim Ausschütteln mit Aether schliesslich das Vanillin lieferte. Styrol sowie Zimtsäure-Zimtäther isolirte Denner gleichfalls in beträchtlicher Menge, von sonstigen Aethern wurden der Benzyläther sowie noch einige andere Aether der Zimtsäure nachgewiesen. Was nun die von Denner dargestellten Benzoresine betrifft, so sind die E. Schmidt vorliegenden Notizen darüber nur mangelhaft. Sie geben meist prächtige Farbenreactionen und scheinen viel Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Cholesteringruppe zu zeigen. Das von Lüdy in der Sumatrabenzoë nachgewiesene Benzol wurde von Denner nicht beobachtet.

Tamariscineae.

Ueber *Fouquiera splendens, die Stammpflanze des Ocotillawachses,* berichtete Ed. Schaer [2]). Dieselbe ist in dem mittleren und oberen Florengebiete des Rio Grande, d. h. in Mexiko und den angrenzenden nordamerikanischen Territorien einheimisch.

---

1) Archiv d. Pharm. 1893. p. 95.

2) Vortr. auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894; durch Pharm. Ztg. 1894, 695.

Die höchst charakteristische, erst seit etwa 1880 durch E. L. Green beschriebene Art besitzt einen ebenso sonderbaren, wie schönen Habitus von fächerartigem Charakter, indem sich aus dem kurzen, nur etwa 0,5 m langen und 0,25 m dicken Hauptstamme 10—12 ungefähr 2—3 m lange, grade, unverzweigte und zum Theil blattlose Aeste entwickeln, die reichlich mit Dornen besetzt sind, in deren Winkeln die kleinen, dunkelgrünen Blätter stehen. Jeder der 5—8 cm dicken Stammäste endet in eine fast fusslange Rispe hochscharlachrother, trompetenförmiger Blüthen. Holz wie Rinde sind ausserordentlich hart und zäh, was, neben den Dornen, die in Mexico übliche Verwendung der Pflanze zu Hecken bedingt. Bezüglich der anatomischen Verhältnisse ist bemerkenswerth, dass der Rinde ein Korkgewebe fehlt. Die graue, äusserste Schicht entsteht durch Metamorphose der sogleich zu besprechenden Blätterschicht. Die hier vorhandenen Sclerenchymfasern sind mit einer graubraunen, körnigen Materie erfüllt. Eine primäre Rinde ist nicht vorhanden, als prädominirendes Gewebe, der secundären Rinde entsprechend, sind zwei Schichten zu unterscheiden, von denen die äussere auffallendste aus übereinanderliegenden, dickeren oder dünneren Hornbändern besteht bezw. an einzelnen Stellen noch eine zusammenhängende, 3—4 mm dicke Hornschicht bildet. Diese Hornbänder sind gelblich, wachsartig überzogen, an einer Flamme leicht entzündlich und dann hell brennend; sie bestehen fast ganz aus sclerenchymatischen Fasern mit mässig grossem Lumen, welche durch einen wachsigen oder harzigen Stoff von Wachsglanz gleichsam verkittet sind und aus fast reiner Cellulose bestehen (Ligninreactionen bleiben aus). Auffallend ist ihr niedriger Aschengehalt, welcher 0,75 % kaum übersteigt. Auf dem Querschnitte zeigt sich, dass die Hornbänder von Streifen parenchymatischen Gewebes durchsetzt sind, an deren Stellen der blätterige Zerfall eintritt. Die innerste Schicht der Rinde ist ein faseriges Gewebe aus analogen, doch etwas dünneren und längeren Fasern, von Parenchymstreifen durchsetzt. Diese Fasern sind über und über mit Krystallschläuchen voll gut ausgebildeter Oxalat-Einzelkrystalle besetzt. Der Aschengehalt dieser Partie beträgt 10—11 %, jener der gesammten Rinde 6—6,5 %. Aus der Rinde lässt sich etwa 9 % Wachs mittelst Petroläther ausziehen, dasselbe ist schon früher von Abbott untersucht und dem Carnaubawachse analog befunden worden.

Terebinthaceae.

Bezüglich der *Structur der Terebinthaceen* kommt F. Jadin [1]) durch seine Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: 1. Der Stamm ist stets charakterisirt durch Entwickelung von Secret-Kanälen im Baste. Die Kanäle werden vom Pericykel beschützt. 2. Die verschiedenen Arten können nicht durch anatomische Kennzeichen des Stammes unterschieden werden. Nur in gewissen

1) Pharm. Journ. and Transact. 1894, No. 1249, 1008.

Fällen haben diese in Verbindung mit morphologischen Charakteren einen Werth. 3. Die Gegenwart oder Abwesenheit der Markkanäle darf nicht als ein wichtiges Kennzeichen angesehen werden. Sie fehlen in einigen Arten gänzlich; in anderen sind sie vorhanden oder nicht vorhanden. Constant sind dieselben nur bei Semecarpus, Anacardium, Mangifera etc. 4. Das Klima ist auf die Entwickelung der Markkanäle von grossem Einfluss.

Ulmaceae.

Ueber das *active Princip von Dorstenia Contrayerba* (in Brasilien einheimisch) macht Mussi[1]) die folgenden Mittheilungen. Der wässerige Aufguss ist sauer und reducirt Fehlingsche Lösung. Er schäumt stark beim Schütteln, wird durch Hinzufügen von Alkohol trübe, durch Salpetersäure wieder klar. Der Aschengehalt beträgt 3 %. Der alkoholische Auszug enthält zwei Substanzen: Das Cajapin und Contrayerbin. Das erstere ist tief gelbroth, amorph, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es hinterlässt beim Erhitzen keinen Rückstand, die Dämpfe haben eine saure Reaction. Die Lösung reducirt Fehling'sches Reagens nicht; durch Zusatz von Alkali entsteht eine gelblich blaue Fluorescenz. Es giebt Niederschläge mit Bleiacetat, Silbernitrat, Eisenchlorid, Gold- und Platinchlorid, Bromwasser, Gerbsäure und Phosphormolybdänsäure. Pikrinsäure und Mineralsäuren sind ohne Einwirkung. Das Contrayerbin ist weiss, amorph, verbrennt ohne Rückstand, ist löslich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser. Es bildet in alkoholischer Lösung ein in Wasser lösliches Tartrat. Die Lösungen werden gefällt: mit Goldchlorid, Platinchlorid, mit Bouchardats Reagens, Bromwasser, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure; Gerbsäure bringt keine Fällung hervor. Weitere Arbeiten über die physiologische Wirkung dieser beiden Körper werden demnächst veröffentlicht werden.

Umbelliferae.

Carum Carvi. Kümmelrecepte nach Papyrus Ebers (altegyptisch); von v. Oefele[2]).

Conium maculatum. Ueber die *Werthbestimmung des Schierlingskrautes* s. S. 26.

Inula graveolens hat M. Mendelsohn[3]) auf seine Wirkung geprüft und gefunden, dass es bei Thieren unter Anderem Lähmung der Athmung bewirkt, so dass ihm weitere Versuche an Menschen gegen Asthma und vielleicht auch bei Keuchhusten angezeigt scheinen. Zur Verwendung zu subcutanen Einspritzungen kam eine Flüssigkeit, welche erhalten wurde, indem man durch Destillation mit Wasserdampf das Kraut vom ätherischen Oele befreite, das Kraut dann mit Alkohol erschöpfte und das nach

1) Epit. 56. British Med. Journ. 1893, No. 1709. 2) Pharm. Centralh. 1894, 644. 3) D. Med. Wochenschr. durch Pharm. Centralh. 1894, 454.

Abdestilliren des Alkohols gewonnene Extract mit 6 %ig. Boraxlösung in wässerige Lösung brachte.

Ueber die *giftigen Bestandtheile von Oenanthe crocata und Cicuta virosa* berichtet J. Pohl[1]). Cicuta virosa, der Wasserschierling, und Oenanthe crocata, die giftige Rebendolde, gehören zu den ältest bekannten Giftpflanzen, und trotzdem ist über den giftigen Bestandtheil derselben noch wenig bekannt. Letztere wächst in Deutschland nicht wild, kommt aber in England, Frankreich, den Niederlanden und an vereinzelten Stellen Italiens in Sumpfgegenden und an Wasserläufen in grösseren Beständen vor. Giftig ist vorwiegend das Rhizom. Aus demselben stellte Pohl das Oenanthotoxin als dunkelbraune homogene, selbst in dünner Schicht nur schwer trocknende harzähnliche Substanz dar. Das Oenanthotoxin ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton löslich, in Petroläther, Wasser, verdünnten kalten Alkalien und Säuren unlöslich. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die auf die Formel $C_{17}H_{22}O_5$ passen. Durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es in amorphe, in kalter Lauge lösliche Säuren übergeführt, von denen eine in Aether und Alkohol, die andere nur in Alkohol löslich ist. Sie sind nach ihren Eigenschaften sog. Harzsäuren und sind physiologisch unwirksam. Ein anderes Product neben diesen Säuren wurde nicht gebildet. Vermuthlich steht das Oenanthotoxin zu ihnen im Verhältniss eines Säureanhydrids zur Säure. — Cicutoxin, dem Oenanthotoxin analog aus Cicuta virosa erhalten, früher bereits von Böhm dargestellt, ist zähflüssig und trocknet sehr langsam ein, viel schwerer als Oenanthotoxin. In kaltem Alkali ist es zwar in geringer Menge, aber deutlich mit gelber Farbe löslich. Beim Digeriren mit alkoholischer Kalilauge liefert es gleichfalls Säuren, die wasserlösliche Salze bilden und physiologisch unwirksam sind. Wie die Untersuchung zeigte, ist der Kohlenstoffgehalt ein höherer, wie beim Oenanthotoxin. Doch ist es möglich, dass die Unterschiede noch auf die Gegenwart geringer Mengen von Verunreinigungen zu beziehen sind. Weitere Untersuchungen müssen darüber noch Klarheit zu verschaffen suchen.

Peucedanum galbanifluum Baill. Einen weiteren Beitrag zur Kenntniss der Bestandtheile des Galbanums liefert eine von A. Conrady[2]) im pharmaceutischen Institut der Universität Bern über diesen Gegenstand ausgeführte Arbeit, welcher namentlich die Idee zu Grunde liegt, das Galbanumharz nach derselben Methode zu untersuchen, welche Lüdy bei der Analyse des Benzoëharzes angewendet hatte. In dem zur Verfügung stehenden Handels-Galbanum fand Verf. 9,5 % äth. Oel, 63,5 % in Spiritus lösliches Harz, 27 % Gummi und Verunreinigungen; die Asche betrug 8,25 %. Zur Darstellung des Reinharzes wurde die Droge mit Alkohol ausgezogen, und die filtrirte Lösung mit Petroläther

1) Arch. exper. Pathol. u. Pharmakol. 1894, 15, 261.
2) Archiv der Pharm. 1894, 98.

ausgeschüttelt, um das äth. Oel dadurch zu entfernen. Hierauf wurde im Wasserbade der Alkohol abdestillirt, das Harz in einer conc. Natriumsalicylatlösung (1 + 1) gelöst und durch Hinzufügen von Wasser ausgefällt. Durch weiteres Auswaschen mit Wasser, Schütteln mit Petroläther und Trocknen wurde ein vollkommen reines Harz als hellgelbe durchsichtige Masse erhalten, welche sich zu seidenglänzenden Fäden ausziehen liess. Conc. Schwefelsäure nahm es mit rothbrauner Farbe auf. Nach dem Verdünnen mit Wasser zeigten sich Umbelliferonreactionen. Der Schmelzpunct lag bei 48—50°.

In dem Filtrate von der Natriumsalicylatlösung fand der Verf. 0,25 % freies Umbelliferon. Zum Nachweis benutzte der Verf. das Verhalten des Umbelliferons, mit Kalilauge in Umbellsäure überzugehen, welche dann beim Kochen mit Kalilauge und Zusatz von Chloroform eine Grünfärbung giebt.

Vanillin oder ein anderes Aldehyd liess sich im Galbanum nicht nachweisen.

Da die Verseifung des Harzes mit Kalilauge zu keinem Resultate führte, benutzte Verf. schliesslich eine verdünnte Schwefelsäure (3 Theile H_2SO_4 + 5 Theile H_2O) und erhielt nun nach 3 Monate langer Einwirkung einen krystallinischen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunct (224,5°) und sonstige Reactionen als Umbelliferon erwies. Die Ausbeute betrug 20 %. Durch Sublimation konnte dasselbe in rein weissen Krystallen erhalten werden.

Die Annahme, dass im Galbanum Resorcin vorhanden sei, konnte Verf. durch spectralanalytische Untersuchungen und ferner dadurch widerlegen, dass Resorcin und Umbelliferon mit Salzsäure und Zucker ziemlich ähnliche Reactionen geben.

Den bei der Schwefelsäureverseifung verbliebenen Rückstand charakterisirte Verf. nach weiterer Reinigung als einen Harzalkohol (ca. 50 %) und nannte ihn Galbaresinotannol. Derselbe bildet ein braungelbes, amorphes Pulver, welches sich leicht in Alkohol, Kalilauge, conc. Natriumsalicylatlösung (1 + 1) und Aceton, schwer in Aether und fast garnicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak löst. Die Elementaranalyse ergab $C_6H_{10}O$ bezw. $C_{18}H_{30}O_3$. Von Derivaten wurden dargestellt:

der Acetylester $C_{18}H_{29}O_3CH_3CO$
der Benzoylester $C_{18}H_{29}O_3C_6H_5CO$
Brom und Jodderivate.

Bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd entstand ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{20}$. Mit grosser Wahrscheinlichkeit dürfte nach diesen Befunden anzunehmen sein, dass der Galbaresinotannol im Galbanum als Umbelliferon-Galbaresinotannoläther vorhanden ist. Durch Oxydation mittels Salpetersäure erhielt der Verf. Kamphersäure: $C_8H_{14}(COOH)_2$ und durch trockene Destillation einen blauen Antheil, der wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Bezüglich des Galbanumöles glaubt Verf. nach seinen Unter-

suchungen die Behauptung aufstellen zu können, dass das kalte mit Petroläther ausgezogene Oel einen flüssigen Ester darstellt, der wahrscheinlich zum grössten Theil aus Bornylvalerianat besteht, während ein Terpen darin gelöst ist. Diese Beobachtung würde auf den Weg führen, wie man ein wirkliches Galbanum depuratum darstellen könnte. Man könnte von der bisher üblichen Destillation des Roh-Galbanums mit Wasserdämpfen Abstand nehmen und nur kalt mit Petroläther extrahiren und das unverseifte Oel dem Harzrückstande wieder zusetzen. Die bisher für die Reinheit des Galbanums maassgebende Esterzahl müsste auf 130 und die Dauer der Verseifung besonders festgesetzt werden. Besser wäre es, 10 g Galbanum mit Wasserdämpfen zu verseifen und das Destillat zu titriren.

Peucedanum (Ferula) Scorodosma. Die bis jetzt unaufgeklärt gebliebene Frage, welche von den als *Stammpflanzen der Asa foetida* angegebenen Umbelliferen Mittelasiens wirklich das Gummiharz des Handels liefern, hofft Aitchison an Ort und Stelle zur Entscheidung zu bringen. In einem an Holmes [1]) gerichteten Briefe aus Kaschmir thut der englische Reisende dar, dass zwei bisher zur Asa foetida in Beziehung gesetzte Pflanzen offenbar nichts damit zu thun haben, nämlich Ferula Narthex Boiss. und Ferula Jaeschkeana Vatke. Die erstgenannte glaubt Aitchison an derselben Localität, wo sie 1838 Falconer entdeckte, wieder aufgefunden zu haben. Wurzeln und Stiele mit Residuen von Blüthen und Früchten, die Laurence in der Gegend von Astor und mehrere Stunden nördlich von dieser Stadt auffand, wurden von Aitchison als dieser Ferulaart angehörig erkannt. Die Pflanze wird in Kaschmir nirgendswo benutzt, um davon ein Gummiharz zu sammeln, wie überhaupt keine Asa foetida in Kaschmir gewonnen wird; nur die durchreisenden Afghanen oder Hazaras benutzen die jungen Blätter und Schösslinge als Gemüse. Ferula Jaeschkeana, die in Bezug auf ihre Blätter die grösste Aehnlichkeit mit F. foetidissima Regel zeigt, hat in getrocknetem Zustande nicht den mindesten Asa foetida-Geruch. Die von Aitchison bei Srianggur in Kaschmir in einer Seehöhe von 8600 Fuss in grosser Menge aufgefundene Pflanze hat einen Saft, der nach Sellerie, nicht aber nach Teufelsdreck riecht und ohne Zweifel keine Asa foetida liefern kann.

Ein Aufsatz von Holmes [2]) liefert Materialien zur *Abstammung von Opoponax,* einem bekanntlich in der alten Medicin viel verwendeten Gummiharze. Unter diesem Namen erhielt er durch E. Treacher Collins Gummiharz von dem Stamme und den blühenden Zweigspitzen einer auf südöstlich von Ispahan gelegenen Bergen wachsenden Umbellifere, das sich durch einen exquisiten Geruch nach Sellerie auszeichnete, während das aus der Wurzel derselben Pflanze exsudirte Gummiharz neben dem

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, 131 durch Pharm. Ztg. 1894, 714.
2) ebenda No. 1277, 500 durch Pharm. Ztg.

Selleriegeruch noch Geruch nach zerquetschten Epheublättern hatte. Der Name der Pflanze soll im Persischen Kalaous oder wilder Sellerie sein. Da neuerdings das Pharmaceutical Museum Opoponax von derselben Beschaffenheit und demselben Geruche erhalten, scheint es, als ob man dem früher als Opoponax bezeichneten Gummiharze ein anderes substituirt hat. Die neue Droge ist zweifelsohne die von Pollak unter dem persischen Namen Endjodane aufgeführte Droge, und entspricht dem Silphium medicum, das Dioscorides neben dem Silphium cyrenaicum als weniger gut riechendes und minder heilkräftiges Silphium beschreibt. Pollak hat es von Ferula Asa dulcis abgeleitet, dagegen hat Schlimmer bereits 1874 in seiner 1874 in Teheran erschienenen Terminologie médico-pharmaceutique et anthropologique française-persane angegeben, dass es einer Liebstöckelart angehöre, eine Ansicht, die auch Holmes, anscheinend ohne Kenntniss der Schlimmer'schen, im Hinblick auf den gleichen Geruch von Apium und Levisticum, vertritt. Als die eigentliche Stammpflanze des echten Opoponax wird dagegen von Pollak und Schlimmer die persische Umbellifere Diplotaenia cachrydifolia Boiss. angeführt. Die Doldengattung Opoponax hat allem Anscheine nach nichts mit dem Gummiharze zu thun. Opoponax persicus Boiss. liefert nach Flückiger und Hanbury ein Gummiharz, das im Geruche und Ansehen von Opoponax ganz verschieden ist. Die Blätter der im Apothekergarten zu Chelsea cultivirten Art, O. Chironium, besitzen nach Holmes kein an Opoponax erinnerndes Aroma. Es mag vergönnt sein, hier zu bemerken, dass das in neuerer Zeit vielbenutzte Parfüm Opoponax nichts mit der alten Droge zu thun hat. Es wird aus einem indischen Gummiharze, das von keiner Umbellifere, sondern von der Burseracee Commiphora Kataf Engl. stammt, destillirt. Dieses Harz, als Bissabol oder wohlriechendes Bdellium beschrieben, ist im Geruch völlig von allen persischen Umbelliferenharzen verschieden.

Violaceae.

Seit einigen Jahren wird in den grossen Veilchenanlagen in Südfrankreich eine *Krankheit der Veilchen* beobachtet, welche darin besteht, dass die Laubblätter verkümmern und abfallen. Als Mittel gegen diese Krankheit hat sich eine Kupferlösung brauchbar gezeigt, mit welcher die Pflanzen bespritzt werden [1]).

Herba Viola odoratae, ein für die Kneipp'schen Kuren benöthigter Thee, muss wie Caesar u. Loretz [2]) bemerken, sorgfältig von allen Wurzeltheilen befreit werden, da den Wurzeln brechenerregende und abführende Wirkungen eigen sind, welche auf ein bitteres, scharfes, in Wasser nur wenig lösliches Alkaloïd, Violin, zurückzuführen sind.

1) Pharm. Centralb. 1894, 681.
2) Geschäftsber. 1894, Sept.

Vitaceae.

Der *Farbstoff der Rebenblätter* bildet nach E. Schunck[1]) ein Glykosid, welches auf folgende Weise erhalten werden kann. Das wässerige Decoct der fein zerriebenen und getrockneten Blätter wird mit Bleizucker versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, in Wasser suspendirt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die Bleiverbindung des Glykosids zersetzt wird. Das abgeschiedene Schwefelblei sammt dem durch dasselbe niedergerissenen Glykosid wird abfiltrirt, getrocknet und mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Glykosid, durch Schwefel verunreinigt. Letzterer wird durch Schwefelkohlenstoff entfernt, wobei das Glykosid als braungelber, undeutlich krystallinischer Körper zurückbleibt. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure spaltet es sich in Zucker und einen dunkelbraunen, in Wasser schwer löslichen Farbstoff. Durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser gereinigt, bildet er ein rothbraunes, in Alkohol mit braunrother Farbe lösliches Pulver, welches in Alkalien mit brauner Farbe löslich ist. Der Farbstoff färbt chromirte Wolle schön braun und echt, mit Zinn gebeizte Wolle schön gelb. Eine praktische Verwendung erscheint nicht ausgeschlossen und wird die Untersuchung fortgesetzt.

Nach Giornale di Farmacia u. s. w. di Torino, 1894, Heft 3[2]) ziehen einige Weinbergbesitzer aus der Thatsache Nutzen, dass man aus den Kernen der Weintraube 10—15 % *fettes Oel* gewinnen kann. Die Kerne werden von den Trestern abgesondert, gewaschen, getrocknet und zu den Oelmühlen gebracht. Hier wird aus den Kernen die genannte Menge eines klaren, farb- und geruchlosen Oels von 0,920 spec. Gew. hergestellt. Dasselbe verbrennt ohne Rauch und dient zur Beleuchtung der Wohnungen oder auch in Verbindung mit anderen Fetten als Wagenschmieröl. Es ist das eine Industrie, die nach der erwähnten Zeitschrift mit Vortheil in den Weinländern Verbreitung finden könnte.

Ueber *Vitin und den Wachskörper amerikanischer Reben* berichtet W. Seifert[3]). Zur Gewinnung des Stoffes wurden die Beeren amerikanischer Reben ohne sie zu zerdrücken abgeschnitten und darauf mehrere Tage der Einwirkung des Chloroforms überlassen. Der Verdunstungsrückstand des letzteren wurde mit Wasser ausgelaugt, um ihn von fremdartigen Stoffen zu befreien, bei 50—60° getrocknet, zerrieben, in absol. Alkohol eingetragen und erwärmt, wobei alles bis auf eine braune Masse in Lösung ging. Nach dem Erkalten schied sich ein gallertartiger Körper aus, die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wird mit A bezeichnet. Die gallertartige Masse wird durch Trocknen, Lösen in heissem Alkohol etc. gereinigt und B genannt; die oben erwähnte braune

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 487. 2) durch Ap. Ztg. 1894, 353. 3) Monatsh. f. Chemie XIV, Heft 10.

Masse wird durch Chloroform gereinigt und C genannt. Aus A schied sich allmählich das Vitin als seidenglänzende Krystallmasse aus, welches unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol und wässeriger Alkalilösung, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Aether ist. Sein Drehungsvermögen ist +59°,87, Schmelzpunkt 250—255°, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{32}O_{2}$. Der Körper B, welcher in kaltem absol. Alkohol sehr wenig löslich, in heissem Alkohol dagegen löslich ist, besitzt einen angenehmen, melissenähnlichen Geruch, einen Schmelzpunkt von 69—70° und erwies sich als ein Gemisch verschiedener Körper, von denen durch Verseifen und fractionirte Extraction der erhaltenen Wachsalkohole Myricylalkohol, durch Gewinnung der Fettsäuren auf bekanntem Wege und fractionirte Extraction derselben verschiedene Säuren isoliert werden konnten, unter denen sich wahrscheinlich Cerotinsäure oder Melissinsäure befindet. In gleicher Weise wurde mit dem auch in heissem Alkohol unlöslichen Körper C verfahren, wobei verschiedene Wachsalkohole resultirten, die dem Ceryl- und Myricylalkohol, sowie verschiedene Fettsäuren, die der Palmitin- und Cerotinsäure nahestehen.

Zingiberaceae.

Von *brasilianischen Nutzpflanzen aus der Familie der Zingiberaceen* bespricht Th. Peckolt [1]) zunächst Curcuma longa L. und Zingiber officinale L. Die Curcuma gedeiht vorzüglich und würde bei Ausdehnung ihrer jetzt nur sehr beschränkten Cultur ein Exportartikel ersten Ranges werden können. Der Ingwerbau, der schon um 1550, als die Pflanze von St. Thomas nach Brasilien gebracht wurde, sehr gedieh, ist schliesslich eingegangen. Eine ebenfalls vor Jahrhunderten eingeführte Zingiberacee, jetzt ein auf feuchtem Terrain verwildertes, schwer ausrottbares Unkraut, ist Hedychium coronarium var. maximum Eichler. Die vom Volke als Mädchenthräne bezeichnete Pflanze hat breit lanzettförmige Wurzelblätter und 1—1½ m hohe, blatttragende Stengel, die am Gipfel ährige Blüthenstände mit grünen Deckblättern tragen, aus denen die grossen, weissen, am Abend schön duftenden Blumen hervorkommen. Diese enthalten 2,6 bis 2,8 % ätherisches Oel, dessen Geruch zwischen Jasmin und Reseda in der Mitte steht und das als Parfüm weitere Verbreitung verdiente. Die weissen, stark faserigen, mit vielen haarförmigen Wurzeln besetzten Knollen, welche nach Peckolt's Untersuchung verschiedene Harze enthalten, sind ein Volksmittel gegen Rheumatismus, gegen welchen man ein starkes Decoct (1:5) kelchglasweise mehrmals täglich einnimmt. Bezüglich der schönsten Zingiberacee Brasiliens ist nicht festzustellen, ob sie autochton ist oder nicht. Dies ist Alpinia nutans Rosc., deren runde, mit einem Arillus versehene Samen scharf und cardamomenähnlich

1) Pharm. Rundsch. New-York 1893.

schmecken und mit Wasser oder Zuckerbranntwein bei Kolik genommen werden. Aus dem knolligen, aromatischen Wurzelstocke wird ein magenstärkender Schnaps bereitet. Ein dem Cardamomenöle ähnliches Oel findet sich zu 2,56 % in den eckigen, runzlichen, hellbraunen Samen von Ronealmia exaltata L. f., die in Brasilien als specifisches Heilmittel bei Helminthiasis gelten. Die Pflanze ist eine Gebirgspflanze in den Staaten Rio de Janeiro, Minas und Espirito Santo mit 3 m hohem Stengel, die oben eine 8 cm lange Aehre mit anfangs hellrothen, dann scharlachrothen Blüthen trägt. Neben den Samen, von denen zwei zur Bereitung eines Infuses mit 100 g Wasser gegen Eingeweidewürmer benutzt werden, woneben auch eine Tinctur (1:4) tropfenweise gegeben wird, wird auch der knollig gegliederte, aussen braune Wurzelstock, in welchem G. Peckolt mehrere Harze fand, medicinisch benutzt. Er dient besonders im Aufguss (10,0:100,0—150,0) als Tonicum und Carminativum, bei Menstruationsstörungen und Rheumatismus, auch im Decoct und als Cataplasma bei purulenten Wunden und Krebsgeschwülsten. Ausser den genannten Zingiberaceen bespricht Peckolt noch 3 Arten Costus, deren dickschleimiger und säuerlicher Saft als Heilmittel bei Gonorrhöe in ganz besonderem Ansehen steht, während man eine Abkochung der Pflanze bei Gries- und Nierenkrankheiten als tägliches Getränk verwendet. Von den drei Species wächst Costus spiralis Rosc. (mit rosarothen Blüthen) in den Staaten S. Paulo, Minas und Rio de Janeiro bis nach Norden zum Staate Para, Costus discolor Rosc. (mit weissen Blüthen) in Para und Maranhan, Costus igneus Br. (mit orangegelben Blüthen) in den Staaten Rio de Janeiro, Espirito Santo und Bahia. Den Stengel von C. spiralis kauen die Indianer bei forcirten Märschen und bei Wassermangel.

Ueber die *Ingwergewinnung in Jamaica* finden sich Mittheilungen von William Fawcett in dem Bulletin des Botanical Department von Jamaica [1]). Es geht daraus hervor, dass in einzelnen Districten weit grössere Sorgfalt auf die Herstellung einer Waare von guter Beschaffenheit verwendet wird. Der beste wird in Seafort im Districte Westmoreland producirt. Wesentlich für die Erzielung guten Ingwers ist es, dass der Ingwer so lange der Sonne an einem geschützten Platze ausgesetzt wird, bis er vollständig hart ist. Jeden Abend wird er in das Haus gebracht. Zum Schälen des Ingwers dienen besondere dünne, scharfe Messer. Nach dem Schälen wird er ein- oder zweimal abgewaschen und auf Matten getrocknet. Des Kochens bedient man sich zur Entfernung der Oberhaut nicht, weil dadurch die Qualität der Waare verschlechtert wird. Das Abwaschen mit Citronensaft, um den Ingwer weisser zu machen, ist allgemein aufgegeben, weil so behandelte Waare schimmelt und schimmliger Ingwer nur ein Drittel des Preises der guten Waare erzielt. Um die beste Waare zu

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 858.

erzielen, muss der Ingwer jedes Jahr in frisches Land gepflanzt werden. Da solches nur erhalten werden kann, indem man Waldungen einäschert, und da der Ingwer selbst ausserordentlich rasch den Boden erschöpft, so dass nur noch Farne in den verlassenen Pflanzungen wachsen, ist die Ingwercultur eher schädlich als nützlich.

Zygophylleae.

Caesar u. Loretz berichten über eine als *Lignum Guajaci* in den Handel gebrachte Waare, welche so wesentliche Abweichungen von der officiellen Droge zeigte, dass sie es für nöthig hielten, eine genauere wissenschaftliche Bestimmung dieses Holzes vornehmen zu lassen. Schon seinem Aeusseren nach erwies sich dieses falsche Guajakholz von einer weichen, mehr blätterigen und leichter zu zerkleinernden Structur; auf den äusseren Flächen des Holzes zeigten sich harzige, fast schimmelähnliche Ausschwitzungen, von einem ganz eigenthümlichen, dem Guajakholz gar nicht eigenen, an Champaka-Oel erinnernden, aromatischen Geruch und bitterlichen Geschmack. Die weitere durch Hinneberg ausgeführte Bestimmung ergab, dass dieses fragliche Holz nicht von Guajacum officinale, sondern von Bulnesia arborea oder Bulnesia Sarmienti abstammt, also als Guajak-Holz nicht zulässig ist.

Ueber ein *eigenthümliches Verhalten des Guajakholzes* berichten Gehe & Co.[2]). Eine von ihnen geschnittene Partie sehr kernreichen schweren Holzes schied nach kurzer Lagerung Guajaksäure in Form von Krystallen aus (nach Art der Vanille), die durch das Mikroskop deutlich zu erkennen sind. Bei einiger Erwärmung des Holzes schmelzen diese Krystalle und erscheinen nicht wieder. Diese Eigenartigkeit kann leicht zu der Annahme führen, dass das Holz geschimmelt sei.

Ueber die *Anwendung des Guajakharzes als Reagens;* von E. Schär[3]).

C. Drogen des Thierreichs.

Bei der Prüfung der *Gewichtsverluste von Castoreum sibiricum*, guter, fester Handelswaare, nach ca. 5jähriger Aufbewahrung über Aetzkalk, in geschlossenem Blechkasten, wurden von F. Alfermann[4]) in einem Falle 25, in einem anderen Falle 40 % Verlust festgestellt.

J. B.[5]) stellte nach 7monatlicher Aufbewahrung eines Beutels *Castoreum sibiricum* 38,7 % Verlust fest.

1) Geschäftsber. 1894, Sept. 2) Handelsber. 1894, April.
3) Vortrag auf der 66. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1894; durch Pharm. Centralh. 1894, 599. 4) Apoth. Ztg. 1894, 543.
5) Pharm. Ztg. 1894, 544.

Colla piscium. Zur Bestimmung des in Wasser *unlöslichen Rückstandes* werden nach E. Dieterich [1]) 10 g in kleine Streifen zerschnittene Hausenblase viermal je ¼ Stunde lang mit 300 cc Wasser ausgekocht, der Rückstand bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und gewogen.

Ueber die eigenthümliche *Metamorphose der blasenziehenden Käfer* (Vesicantia) haben neuere zoologische Untersuchungen bekanntlich constatirt, dass es neben der gewöhnlichen Entwickelung, wobei die jungen Kanthariden im Laufe von 11—12 Monaten sich entwickeln, noch eine Entwickelungsart giebt, wobei mehrere Jahre bis dahin vergehen. Man belegt diesen Vorgang nach dem Vorgange von Fabre mit dem Namen der Hypermetamorphose. Man hielt bisher die von Riley bei Epicanta rittata nachgewiesene Zeitdauer von 36 Monaten für die längste; doch hat jetzt Kinckel d'Herculais [2]) bei Mylabris Schreibersi nachgewiesen, dass die jungen Individuen erst nach 5 Jahren auftreten. Diese lange Dauer ist geknüpft an das Fortbestehen des Zustandes, welchen die Zoologen als Pseudochrysalide bezeichnen. Nach Kinckel d'Herculais handelt es sich aber nicht um eine Hypermetamorphose, sondern um eine Einkapselung der Larve mit einer Chitinhülle, somit um denselben Process, wie man ihn bei manchen Protozoën, Infusorien und Würmern längst kennt, wobei die Entwickelung stehen und das Leben latent bleibt, bis die äusseren Verhältnisse wieder günstig werden. Mit der Bildung einer wirklichen Puppe hat der Vorgang nichts zu thun, richtiger würde man von einem Schlafzustande (Hypnodie) reden und das fragliche Gebilde als Hypnotheke bezeichnen.

Als *Zibethkatzen* pflegt man diejenigen Viverroïden zu bezeichnen, welche in der Nähe des Afters Drüsen besitzen, die ein stark riechendes Secret, das sog. Viverreum absondern. Es gehören dahin die echte oder asiatische Zibethkatze, Viverra Zibetha, die afrikanische Zibethkatze oder Civette, V. Civetta, die in Nordafrika einheimische und in der Berberei als Hausthier zur Vertilgung der Mäuse und Ratten gehaltene Genette, V. Genetta, und die ostasiatische Rasse, V. Rassa Hoksf. (V. indica Geoffr.). Cuvier hat zuerst darauf hingewiesen, dass die Drüsen der Genette sich von denen der echten Zibethkatzen unterscheiden, und man jene danach von diesen als eine besondere Gattung unterscheiden müsse. Während bei den beiden Zibethkatzen ein grosses gemeinsames Reservoir in der Mittellinie des Prineums liegt, das sich durch eine Längsspalte nach Aussen öffnet, und in welchem das in zwei Seitentaschen im Drüsengewebe enthaltene Viverreum sich sammelt, fehlen bei der Genette diese Seitentaschen, und das allein vorhandene Reservoir in der Mittellinie ist von geringer Tiefe. Zu diesen Unterschieden kommt

1) Helfenb. Annal. 1893. 2) Compt. rend. T. 118. 360 durch Pharm. Ztg. 1894, 358.

nach genaueren Untersuchungen von Beauregard[3]) noch hinzu, dass bei der Zibethkatze jeder der Seitensäcke nach Aussen von einer Reihe Blasen von der Grösse und der Form einer kleinen Birne umschlossen wird, die ein Specialreservoir für eine grössere Anzahl Talgdrüsen bilden und in den Seitensack mit einer kaum mit blossem Auge erkennbaren Oeffnung münden. Bei der Civette existiren diese Blasen nicht; die sehr bindegewebsreiche Drüsenmasse ist compact, und die Talgdrüsen münden entweder direct in das gemeinsame Reservoir oder in unregelmässig in der Drüsensubstanz vertheilte Hohlräume. Von besonderem Interesse ist es nun, dass, wie Beauregard weiter gefunden hat, die schon 1841 von Hodgson als Viverricula malaccensis abgetrennte ostindische Viverre oder Rasse in Bezug auf die Structur der Drüsen einen Uebergang von der Genette zur Zibethkatze macht. Wie bei den Zibethkatzen besteht das Drüsengewebe aus Talgdrüsen, welche ihr Product in birnförmigen Bläschen entleeren, aber es existirt nur ein allgemeines Reservoir und keine Seitentaschen.

---

1) Compt. rend. T. 118, 1063 durch Pharm. Ztg. 1894, 619.

II. Pharmaceutische Chemie.

A. Allgemeiner Theil.

Die *Bereicherungen des Arzneischatzes im Jahre 1893* [1]).

Die *neuen Arzneimittel des Jahres 1893* [2]).

Das *„sogenannte" natürliche System der neueren Arzneimittel;* von A. Tschirch [3]).

Die *Flut der Specialitäten und neuen Arzneimittel.* Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des Apothekergremiums von Oberbayern; von C. Bedall jun. [4]).

Die *Flut der neuen Arzneimittel und Specialitäten in der modernen Pharmacie;* Vortrag von Schenk [5]) auf der V. Wanderversammlung bayerischer Apotheker in München gehalten.

Documente zur Geschichte der Pharmacie; von B. Seybold [6]).

Die *Entwickelung der Pharmacie, ihre Vergangenheit, Zukunft und ihr Ende.* Nach Heinr. Hlasiwetz von Herm. van Gelder [7]).

Die *künftige Gestaltung der Pharmacie durch die Fortschritte in der Bacteriologie;* von Jos. Schrank [8]).

Der *elektrische Strom im Dienste der praktischen Pharmacie;* von G. Oppermann [9]).

Hans Sachs in seinem Verhältniss zur Pharmacie. Eine Erinnerung zu dem vierhundertjährigen Geburtstage des Hans Sachs; von Hermann Peters [10]).

Die *Einführung der antiphlogistischen Chemie in Deutschland vor hundert Jahren.* Ein Erinnerungsblatt zum hundertjährigen Todestage Lavoisiers († 8. Mai 1794); von Hermann Peters [11]).

Arbeiten der Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches [12]).

Bemerkungen zu diesen Arbeiten veröffentlichte Th. Salzer [13]).

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 4. 2) Apoth. Ztg. 1894, 47, 89. 3) Apoth. Ztg. 1894, 846; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmacie 1894, 182, 194. 202. 213. 221. 4) Apoth. Ztg. 1894, 789. 5) ebenda 482. 6) ebenda 803, 809. 7) ebenda 598, 610 u. 621. 8) Vortrag auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte; Pharm. Ztg. 1894, 686; Apoth. Ztg. 1894, 761. 9) Apoth. Ztg. 1894, 572. 10) Pharm. Ztg. 1894, 781. 11) ebenda 803. 12) Apoth. Ztg. 1894, 175, 186, 196, 205. 609. 620. 13) Pharm. Ztg. 1894, 863.

Die *Verschiedenheiten gleichnamiger officineller Arzneimittel in den Pharmakopoen der verschiedenen Länder* wurden in der Pharm. Centralh.[1]) an verschiedenen Beispielen ersichtlich gemacht. Die genannte Zeitschrift beabsichtigt, eine vollständige alphabetische Uebersicht nach 20 der wichtigsten Pharmakopöen (in ihren neuesten Auflagen nebst ihren Supplementen) für die Pharmaceutische Centralhalle zu bearbeiten und im Jahrgange 1895 in kürzester Form zu veröffentlichen.

Vergleichende Besprechung einiger Vorschriften in den neueren Pharmakopöen. Vortrag von A. Kwisda[2]), gehalten in der Abtheilung Pharmacie der 66. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte.

Die *neue schweizerische Pharmakopoe;* besprochen von Sch.[3]).

Pharmacopoea Helvetica III.; besprochen von A. Schneider[4]), sowie von O. Appel[5]).

Die *Schweizerische Pharmakopöe;* beleuchtet von F. A. Flückiger[6]).

Die *neue Schweizerische Pharmakopoe;* besprochen von Chas. Rice[7]), sowie von G. Schacherl[8]).

Ueber *einige Vorschriften der Pharmacopoea hungarica mit Rücksichtnahme auf andere neuere Pharmakopöen.* Vortrag von A. Kwisda[9]), gehalten in der Section Pharmacie des VIII. intern. Congresses für Hygiene und Demographie.

Die *Pharmakopoe der Vereinigten Staaten;* Besprechung von Br. Hirsch[10]). (Fortsetzung.)

Pharmacapoea Romana III.[11])

Ueber eine *internationale Pharmakopoe* sprachen G. Vulpius und v. Waldheim[12]) auf dem VIII. internationalen Congress für Hygiene und Demographie.

Ueber *wissenschaftliche Photographie;* von Max Hauer[13]).

Ueber die *Nothwendigkeit der organischen Weiterentwickelung der Arzneigesetzbücher oder Pharmakopöen.* Der Abtheilung Pharmacie der Naturforscher-Versammlung zu Wien (1894) vorgelegt von Bruno Hirsch[14]).

Die *Chemie in ihrer Beziehung zu der Arzneimittelkunde und der Arzneimittellehre;* Vortrag von Stockvis[15]) auf dem XI. internat. medicinischen Congress in Rom.

Bolton's Bibliographie der Chemie; besprochen von F. A. Flückiger[16]).

---

1) 1894, 713. 2) Zeitsch. d. allg. öster. Apoth. V. 1894, 779. 3) Pharm. Ztg. 1894, 29, 46, 60, 85, 124, 152, 169, 204. 4) Pharm. Centralh. 1894, 57, 91, 111, 120, 135, 146, 159, 178. 5) Pharm. Post 1894, No. 3 u. folg. 6) Apoth. Ztg. 1894, 55, 61. 7) Pharm. Rundsch. New-York 1894, 63, 82. 8) Zeitschr. d. allg. österr. Ap. V. 1894, 465. 9) ebenda 596. 10) Pharm. Rundsch. New-York 1894, 10, 29, 58. 11) Kurze Besprechung in Pharm. Post 1894, 81; Pharm. Centralh. 1894, 162. 12) Pharm. Ztg. 1894, 636 u. 652. 13) Apoth. Ztg. 1894, 443; Pharm. Ztg. 1894, 387. 14) Pharm. Centralh. 1894, 567. 15) Pharm. Ztg. 1894, 259. 16) Apoth. Ztg. 1894, 3.

Die *historische pharmaceutisch-medicinische Sammlung des Apothekers Burkhard Reber in Genf;* von F. A. Flückiger[1]).

66. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien vom 24. bis 30. September 1894[2]).

XI. internationaler medicinischer Congress zu Rom 1894[3]).

Der *VIII. internationale Congress für Hygiene und Demographie*[4]).

Ueber *neuere Erfahrungen betreffs Aufbewahrung und Conservirung der Arzneipräparate* sprach M. Rozsnyay[5]) auf dem VIII. internationalen Congress für Hygiene und Demographie.

Die *lateinische Nomenclatur der Arzneimittel* unterzieht Hermann Hager[6]) einer Kritik und schlägt vor, stickstoffhaltige Körper, sowie die Alkaloide mit der Endung „inum", stickstofffreie Körper mit der Endung „ina" zu belegen. Namentlich in den neuen Pharmakopöen Dänemarks, Norwegens und der Vereinigten Staaten von Nordamerika sei von diesem Modus abgewichen, bezw. sei derselbe gerade umgekehrt worden, indem es in der U. St. Ph. Veratrina und Strychnina heisst, hingegen Glycerinum und Pepsinum. Die von der dänischen und schwedischen Pharmakopöe acceptirte Ausdrucksweise „Sulphas atropicus" wird von Hager mit Recht als sehr unzweckdienlich bezeichnet, weil bei dieser Ausdrucksweise die Hauptsache in das Eigenschaftswort und die Nebensache in das Hauptwort gekleidet ist.

Färben giftiger Arzneimittel. Anlässlich zweier in Frankreich vorgekommener Vergiftungen mit Lösungen stark wirkender Substanzen — es waren Carbolsäure und Chlorzink — fordern die dortigen Apotheker von der Regierung eine gesetzliche Bestimmung, wonach alle derartigen Lösungen — auch ohne ausdrückliche Verordnung des Arztes — mit einer geeigneten, gleichfalls fest zu bestimmenden Substanz gefärbt werden müssen. Bisher war in Frankreich nur für die Sublimatpulver der Hebammen eine Blaufärbung vorgeschrieben; jedoch verordneten die Aerzte öfters solche in ungefärbtem Zustande, weil sich ihre Patienten über die Beschmutzung der Wäsche beschwerten. — Trotz des letzteren Uebelstandes ist dieser Vorschlag gut zu heissen; auch in Deutschland sind ähnliche Vorschläge schon aufgetaucht. Es wird sich darum handeln, die Wäsche u. s. w. nicht schädigende oder leicht entfernbare Flecken gebende Farbstoffe ausfindig zu machen[7]).

Ausdehnung und specifisches Gewicht des Wassers auf 15° C. als Normale bezogen; von Chas. O. Curtman[8]). Will man wissen, welches Volumen oder spec. Gewicht eine bei 15° C. gemessene, wässerige Lösung bei irgend einer anderen Temperatur

1) Apoth. Ztg. 1894, 289, 297, 305, 315 u. 325. 2) Berichte in Pharm. Centralh. 1894, 565, 583; Apoth. Ztg. 1894, 747. 759; Pharm. Ztg. 1894, 675, 685, 695. 705. 3) Referate in Pharm. Ztg. 1894, 259, 295; Pharm. Centralh. 1894, 263. 4) Referat in Pharm. Ztg. 1894, 635, 652, 659. 5) Pharm. Ztg. 1894, 653. 6) ebenda 254. 7) Rép. de Pharm. 1894, 492 durch Pharm. Centralh. 1894, 753. 8) Pharm. Rundsch. New-York 1894, 108.

haben wird, so multiplicirt man den bei 15° C. gefundenen Werth mit der bei der gesuchten Temperatur angegebenen Zahl für Volumen und specifisches Gewicht. Will man umgekehrt wissen, welches Volumen oder spec. Gewicht eine bei anderer Temperatur bestimmte Lösung bei 15° C. haben würde, so dividirt man durch die beigegebenen Zahlen. So dehnt sich z. B. das Volumen des Wassers von 1000 cc bei 15° C. auf 1002,045 cc bei 25° C. aus und es muss daher ein bei 25° C. gemessenes Volumen mit 1,002045 dividirt werden, um seinen Werth bei 15° C. zu ermitteln. Harn, welcher bei 25° das spec. Gew. von 1,021 zeigt, wird durch Division mit 0,997958 auf 1,022 bei 15° C. gebracht werden u. s. w.

Volumen und spec. Gew. des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Im Vergleich mit Wasser bei 15° C. = 1,000,000.

°C	Volumen	spec. Gew.
10	0,999,412	1,000,587
11	0,999,504	1,000,495
12	0,999,611	1,000,389
13	0,999,729	1,000,270
14	0,999,860	1,000,139
15	1,000,000	1,000,000
16	1,000,158	0,999,841
17	1,000,319	0,999,680
18	1,000,507	0,999,493
19	1,000,700	0,999,299
20	1,000,902	0,999,098
21	1,001,115	0,998,880
22	1,001,335	0,998,664
23	1,001,563	0,998,439
24	1,001,798	0,998,205
25	1,002,045	0,997,958
26	1,002,301	0,997,704
27	1,002,565	0,997,411
28	1,002,839	0,997,169
29	1,003,118	0,996,888
30	1,003,409	0,996,602

Das *specifische Gewicht als Procentgehaltsbestimmung.* Im Jahre 1890 empfahl Glücksmann (s. Jahresber. 1890, 196) zur Verdünnung von Flüssigkeiten auf ein bestimmtes specifisches Gewicht ohne Anwendung von Gehaltstabellen die Formel: $A = P\left[\frac{s-\sigma}{s(\sigma-1}\right]$, worin A das Gewicht der nöthigen Wassermenge zur Verdünnung, P das absolute Gewicht der Flüssigkeit, s das gefundene spec. Gewicht, σ das gesuchte spec. Gewicht bedeutete. In ergänzender Fortsetzung erörtert Glücksmann [1]) das Problem, wie man vorzugehen hat, wenn nach dem Procentgehalte direct gefragt wird, wobei wohl das spec. Gew. der Lösung angegeben ist, eine die Relation zwischen dem spec. Gew. und dem

1) Pharm. Post 1894, 193.

Procentgehalte enthaltende Tabelle aber gar nicht oder in nur unzureichender Form vorliegt. Zur Lösung ersterer Frage bereite man sich eine kleine Menge qualitativ derselben aber etwas concentrirteren Lösung und bestimme das specifische Gewicht (S_2); den Procentgehalt (p_2) kennt man dann von der Bereitung her. Darauf verdünne man die Lösung mit dem Lösungsmittel soweit, dass eine wirklich verdünntere Lösung resultirt. Auch diesen Procentgehalt kennt man ja (p), sofern man die Gewichtsverhältnisse der beiden Mischungsflüssigkeiten ermittelt hatte, was unerlässlich ist; desgleichen ist noch das spec. Gew. der verdünnten Lösung (s) zu bestimmen. Den fraglichen Procentgehalt giebt dann die Gleichung an:

$$p_1 = \frac{p_2 S_2(S_1 - S) + ps(S_2 - S_1)}{S_1(S_2 - S)} = p_2 - \left[\frac{S(S_2 - S_1)}{S_1(S_2 - S)} \times (p_2 - p)\right]$$

Oft ist man im Besitze einer Tabelle, welche die dem spec. Gewichte entsprechenden Procente nur in Intervallen von fünf zu fünf und selbst darüber enthält. Man spart sich in allen solchen Fällen die Selbstdarstellung der concentrirten und verdünnteren Lösung und kann der Tabelle direct die nöthigen Grössen entnehmen.

Kritische und praktische Notizen über die specifischen Gewichte veröffentlichte Ronde[1]). Derselbe hat die Tabelle des Deutschen Arzneibuches über die specifischen Gewichte einer Durchsicht unterzogen und macht auf Grund eingehender Ausführungen folgende Vorschläge: I. Zur Bestimmung des spec. Gewichtes dient eine Tabelle von 5—25, event. 30°. II. Fast sämmtliche Flüssigkeiten werden in die Tabelle aufgenommen. III. Die Schwankung des specifischen Gewichtes beträgt $^5/_{1000}$ event. $^3/_{1000}$, $^{11}/_{1000}$ oder $^{21}/_{1000}$; unbestimmte Ausdrücke sind zu vermeiden. — Mit $^5/_{1000}$ Schwankung wäre aufzunehmen: Acetum, Acet. aromat., Acet. pyrolign. rect., Acid.: acet. (glac.), acet. dil., carbol. liq., formic., hydrochl. und dilut., lactic., nitric., phosphor., sulfur. und dilut.; Aether, Aether acet., Aether bromat., Alkohol absol., Amylen. hydrat., Aqua amygd. amar., Aqua cinnam.; Chloroform, Glycerin; Liq.: ammon. acet., ammon. anis., ammon. caust., ferri oxychlor., ferri sesquichlor., kalii acet., kal. arsen., kal. carbon., kal. und natr. caust., plumbi subacet.; Mixt. oleos. balsam., Mixt. sulfur. acid.; Oleum: amygd., anisi (Anethol), camph., calami, carvi (carvol), caryoph. (Eugenol), foeniculi, lini, oliv. und crud.; Paraldehyd, Spiritus; Spir.: aethereus, angel. comp., camph., cochlear., dilut., formic., junip., lavand., melissae comp., menth. pip., sapon., sap.-camph., sinapis; Tinct.: ferr acet. aether., ferri chlor. aether., jodi, moschi, opii benz., opii croc., opii spl., Cera alba und flava, Oleum cacao, Sebum. — Mit $^{11}/_{1000}$ Schwankung: Acet. pyrolign. crud., Acet. scillae, Amylium nitrosum, Bals. peruv., Collodium; Liq.: alumin. acet., ferri acet., ferri album., natr.

1) Pharm. Ztg. 1894. 334.

silicici; Mucil. gumm. arab., Oleum: cinn., citr., hyosc., jecor. asell., juniperi, lavand., menth. pip., rosmar., santali, sinapis, terebinth. und rect.; Spir.: aeth. nitrosi, e vino (Kognak); Tinct.: absinthii, aconiti, aloes comp., amara, arnicae, aromatica, aurantii, benzoes, calami, canthar., capsici, cinn., colchici, digitalis, gallarum, gent., lobeliae, myrrhae, pimpin., scillae, stroph., strychni, valer. und aether., veratri, zingiberis; Alcohol amylicus, Benzol, Carboneum sulfuratum. — Mit $^{21}/_{1000}$ Schwankung: Acid. nitric. crud. und fumans, Acid. sulfur. crud., Balsam. copaïv., Benzin. petrol., Brom, Elixir: amar., aurant. comp., e succo liq.; Extr. fluid.: condurango, frangulae, hydrast., secal. cornut.; Mel. depur. und rosat., Ol. crotonis, Ol. ricini, Oxymel scillae, Paraffin. liq., alle Sirupe, Tinct.: catechu, chinae und comp., ferri pomata, ratanhiae, rhei aquosa und vinosa (Vinum rhei comp.); Vinum: colchici, condurango, ipec., pepsini, stibiatum; Solutio stanni chlorati. — Flüssigkeiten mit $^{21}/_{1000}$ Schwankung wären von der Tabelle auszuschliessen.

Hinsichtlich der *Verflüchtigung von Salzen während der Verdampfung* machte G. W. Bailey[1]) die Beobachtung, dass beim Verdampfen von chlorwasserstoffsauren Salzen umsomehr Salz mit verdunstet, je höher das Atomgewicht der dasselbe bildenden Elemente und je mehr die Lösung concentrirt ist, welche verdampft wird. Eine $\frac{n}{5}$-Lithiumchloridlösung verlor beim Verdampfen eines Liters des Lösungswassers 0,35 mg, eine Calciumchloridlösung von derselben Concentration verlor 2,4 mg, während eine Lithiumchloridlösung mit 38 g LiCl im Liter 2,45 mg verlor und sich bei einer 286 g CsCl im Liter enthaltenden Caesiumchloridlösung 18,86 mg verflüchtigten.

Die *Löslichkeit anorganischer Salze in organischen Flüssigkeiten*, worüber bis jetzt nur sehr wenige Angaben vorliegen, studirte Laszczynski[2]). Nach einer Reihe von Versuchen erscheinen folgende organische Lösungsmittel am geeignetsten: Aethyläther, Aethylacetat, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Anilin, Pyridin. In Aethyläther zeigen $CuCl_2 + 2H_2O$, $HgCl_2$, $SnCl_2 + 2H_2O$ bei den Prüfungstemperaturen 0°, 16° und 35° eine constante Löslichkeit, während HgJ_2 bei höherer Temperatur löslicher war. In Aceton zeigte Silbernitrat eine gleichbleibende, HgJ_2 eine mit den Temperaturen steigende Löslichkeit, während KJ und LiCl bei höherer Temperatur weniger löslich waren. LiCl bildet mit Aceton eine Verbindung $LiCl + C_3H_6O$, welche in langen Nadeln erstarrt, wenn man in die bei 58° gesättigte Lösung einen trocknen Luftstrom leitet. Aus gesättigter Lösung in heissem Anilin krystallisirt Bleijodid in langen, schwach gelben, durchsichtigen Nadeln, die eine bisher unbekannte Modification des Bleijodids zu sein scheinen. LiCl verbindet sich unter Erwärmung mit 2 Molekülen Pyridin; die Verbindung krystallisirt in langen gut

1) Chem. Ztg. 1894, 675. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 2285.

ausgebildeten Nadeln und verliert über Schwefelsäure allmälig alles Pyridin.

Die *Löslichkeit sogen. „unlöslicher" Salze* hat A. F. Hollmann[1]), da die Bestimmung der Löslichkeit nachgenannter Salze unmöglich durch Wägung ausgeführt werden kann, durch die elektrische Leitungsfähigkeit der betreffenden Lösungen ausgeführt. Hiernach ist löslich

					Theilen Wasser
bei	8,8°	1 Theil	Baryumcarbonat	in	64070
„	24,2°	„	„	„	45566
„	18,9°	„	Baryumsulfat	„	429700
„	37,7°	„	„	„	320000
„	20,2°	„	Bromsilber	„	1971650
„	38,4°	„	„	„	775400
„	8,7°	„	Calciumcarbonat	„	99500
„	23,8°	„	„	„	80000
„	13,6°	„	Calciumoxalat	„	148220
„	24,6°	„	„	„	124400
„	13,8°	„	Chlorsilber	„	715800
„	26,5°	„	„	„	384100
„	28,4°	„	Jodsilber	„	1074040
„	40,4°	„	„	„	420260
„	8,8°	„	Strontiumcarbonat	„	121760
„	24,3°	„	„	„	91468
„	16,1°	„	Strontiumsulfat	„	10070
„	26,1°	„	„	„	10030

Chemische Reagentien und Reactionen nach den Autoren geordnet von C. Dünnenberger[2]).

Ueber die *kritische Temperatur als Criterium der Reinheit für Chemikalien;* von Altschul[3]).

Ammoniumoxalatreagens des D. A.-B. G. Vulpius[4]) macht darauf aufmerksam, dass das D. A.-B. für die als Reagens zu benutzende Ammoniumoxalatlösung eine höhere Concentration vorschreibt als sich bei 15°, der Normaltemperatur für die im D. A.-B. vorgeschriebenen Reactionen, herstellen lässt, bez. als bei dieser Temperatur haltbar ist. Da nach Vulpius 1 Th. Ammoniumoxalat zur Lösung bei 15° C. nicht weniger als 22,5 Th. Wasser nöthig hat, so würde für das pharmakopöegerechte Reagens das Verhältniss 1:25 vorzuschlagen sein, damit dasselbe auch noch bei etwas niedriger Temperatur ohne Ausscheidung haltbar ist.

Ueber die *Grenzen der Sensibilität der in den Pharmakopöen enthaltenen wichtigeren Reactionen*; Vortrag von A. Kwisda[5]) auf dem VIII. internationalen Congress für Hygiene und Demographie.

---

1) Durch Pharm. Centralh. 1894, 93. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmacie 1894, No. 4 u. folg. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 252; Pharm. Ztg. 1894, 778; Apoth. Ztg. 1894, 853. 4) Pharm. Centralh. 1894, 643. 5) Pharm. Ztg. 1894. 653.

Nachdem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bereits das chemische Verhalten des Glases gegenüber der Einwirkung von Wasser, sowie von Alkali- und Salzlösungen der Gegenstand eingehender Versuche gewesen ist (s. Jahresber. 1892, 227 u. 228), hat F. Foerster[1]) nunmehr auch die *Einwirkung von Säuren auf Glas* studirt. Die umfangreichen Versuche über das chemische Verhalten des Glases gegen Säuren, besonders gegen wässerige Lösungen derselben, lieferten folgende Ergebnisse: 1. Der Angriff des Glases durch wässerige Säurelösungen ist nicht wesentlich abhängig von der Art und — innerhalb bestimmter Grenzen — von der Concentration der Säuren. 2. Der Angriff wässeriger Säurelösungen auf Glas erfolgt nur durch das in ihnen enthaltene Wasser. 3. Die Mitwirkung der gelösten Säuren besteht nur darin, das in die Lösung übergehende Alkali zu neutralisiren. 4. Wässerige Säurelösungen greifen Glas schwächer an als reines Wasser. Ausserdem ergaben sich noch folgende Sätze: 5. Sehr kalkreiche Gläser, sowie bleireichere Flintgläser erfahren durch wässerige Säurelösungen einen sehr scharfen Angriff, welcher abhängig ist von der Art und Concentration der Säurelösungen. 6. Auf gewöhnliche Kalkgläser wirkt siedende Schwefelsäure schwächer ein als siedendes Wasser. 7. Schwefelsäuredämpfe greifen bei hoher Temperatur das Glas stark an, indem Beschläge von Alkalisulfaten entstehen, und bewirken eine tiefeingreifende Veränderung der Glasoberfläche.

Die Oberflächenveränderungen, welche als *Verwitterung der Gläser* bezeichnet werden, hat F. Foerster[2]) sehr eingehend studirt und folgende Ergebnisse erhalten: 1. Die Verwitterungserscheinungen an Gläsern werden durch die zersetzende Wirkung des atmosphärischen Wasserdampfes bedingt; die Kohlensäure der Luft wirkt nicht unmittelbar auf das Glas ein, sondern nur auf die alkalischen, durch die Verwitterung auf dem Glase erzeugten Zersetzungsproducte. 2. Trockene Kohlensäure wirkt auf wasserfreies Glas nicht ein. 3. Der Verwitterungsvorgang und der Vorgang der Zersetzung der Gläser durch Wasser sind ihrem Wesen nach als gleichartig und zwar als Quellungsvorgänge zu betrachten. 4. Die durch die Verwitterung verursachten Veränderungen von Glasoberflächen sind bei besseren Gläsern verhältnissmässig gering. 5. Der Angriff des Wassers auf verwitterte Gläser ist im Allgemeinen nur während der ersten Zeit der Einwirkung des Wassers stärker, als derjenige, welcher unter gleichen Bedingungen auf frische Gläser erfolgt. 6. Auch nach längerer Einwirkung des Wassers auf Glas vermag dieses noch zu verwittern.

Die vergleichende *Prüfung von Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens*, welche F. Foerster[3]) ausgeführt hat, zeigt, dass die Frage, ob es unter den bisher dargestellten Gläsern

1) Ztsch. f. analyt. Chem. 1894, 299. 2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894, 322. 3) ebenda 381.

eins giebt, welches sich hinsichtlich seines Verhaltens chemischen Agentien gegenüber in jeder Beziehung vor allen anderen Gläsern vortheilhaft auszeichnet, zu verneinen ist. Es zeigte sich vielmehr, dass gewisse Glassorten sowohl bestimmte Vorzüge als auch bestimmte Mängel besitzen, und dass man sich zu besonderen Zwecken auch besonderer, für den Einzelfall am besten passender Gläser bedienen muss. Verf. führt dann speziell an, welche Zusammensetzung der Gläser sich am besten eignet, z B. für heisse, wässerige Säuren, für Natron- und Sodalauge, zur Herstellung von Senkwagen für Soda- oder Pottaschelaugen und bez. für Natron- und Kalilaugen und Ammoniak etc. Im allgemeinen darf anerkannt werden, dass die Zahl der Hütten, welche in Deutschland gute Gläser für chemische Zwecke herstellen, keine unbeträchtliche ist. Es kommt eine ganze Anzahl von Glassorten im Handel vor, welche in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien hinter dem berühmten Stas'schen Glase, welches derselbe sich zu seinen Atomgewichtsbestimmungen besonders herstellen liess, nur wenig zurückstehen.

Jenaer Gerätheglas von hoher Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturunterschiede und chemische Angriffe bringt neuerdings das glastechnische Laboratorium Schott & Genossen in Jena in den Handel. Nach neueren, im Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführten Prüfungen kann man das Jenaer Gerätheglas auf der vollbrennenden Bunsenflamme ohne Drahtnetz unbedenklich zum Erhitzen von Flüssigkeiten verwenden. Der Gewinn an Zeit hierbei beträgt etwa 58 und an Gas 60%, gegenüber gleicher Flamme mit Drahtnetz. Auf vollem, stark getriebenem Glasgebläse kann man ohne Drahtnetz unter Anwendung dieser Gläser 1 Liter Wasser in 3½—4 Minuten zum Sieden bringen. Aus einer vor Kurzem in der Ztschr. f. Instrumentenkunde von Winkelmann und Schott[1]) unter dem Titel „Einige Beobachtungen mit einem neuen Gerätheglas" veröffentlichten Arbeit sei erwähnt, dass selbst grosse Bechergläser von 12 cm Durchmesser und 25 cm Höhe ein Erhitzen durch einen vierfachen Bunsenbrenner ohne Drahtnetz bis zum Sieden des darin befindlichen Wassers vertrugen, und dass 1 Liter Wasser enthaltende Bechergläser die noch stärkere Einwirkung eines Fletcherbrenners mit Gebläse, welcher in 3,3 Minuten 1 Liter Wasser zum Sieden brachte, ohne Drahtnetz ebenfalls vertrugen. Da diese Gläser also selbst der starken unmittelbaren Wirkung eines Fletcherbrenners widerstehen, kann man unbedenklich bei Erwärmung des neuen Gerätheglases durch Bunsenbrenner das Drahtnetz fortlassen und die Gläser direct der Bunsenflamme aussetzen. Die Bechergläser vertragen nicht allein das Erhitzen ohne Drahtnetz, sondern auch das Eintauchen der Gläser sammt ihrem siedenden Inhalt in kaltes Wasser ohne

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 78 u. 128; Pharm. Ztg. 1894, 91.

Schaden zu nehmen. Auch die Alkaliabgabe an kaltes und siedendes Wasser, sowie die Gewichtsabnahme bei der Behandlung mit Natronlauge, mit Sodalösung und mit Schwefelsäure ist nach den Feststellungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt durchschnittlich eine geringere, als bei dem als bestes Gerätheglas bekannten Kavalier'schen Glase. Die Firma Schott & Genossen in Jena stellt Kochflaschen, Erlenmeyer'sche Kolben und Bechergläser in allen gangbaren Grössen aus diesem Glase her.

F. Kohlrausch[1]) veröffentlicht einige *Beobachtungen über Glas.* Alkalifreies Glas aus dem Schott'schen Laboratorium in Jena ist principiell neu. Es enthält nur Baryum, Zink, Aluminium, dann Kieselsäure und Borsäure. Es überrascht im Gebläse durch die ausnehmend schwache Färbung, ist glatt biegsam, allerdings schwerer schmelzbar als mittlere Glassorten. Das spec. Gew. ist 2,85. Jenaer „Gerätheglas" wird in neuester Zeit in Gestalt von Kochflaschen und Bechergläsern in den Handel gebracht und soll besonders auch gegen Temperaturänderungen wenig empfindlich sein. Auf ihre Löslichkeit in Wasser geprüft erwiesen sich diese neuen Sorten den älteren weit überlegen, das Gerätheglas dreimal, das alkalifreie fünfmal. Auch bei höherer Temperatur erwies sich das Jenaer Gerätheglas bezüglich der Löslichkeit bedeutend besser als andere, dem Verf. bekannte Gläser. Derselbe wünscht, dass auch das alkalifreie Glas für einige Zwecke im Handel zugänglich gemacht werde.

Nach den mehrere Jahre fortgesetzten Arbeiten der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg hat sich das Glas als eine Substanz erwiesen, welche durch Wasser, Alkalien und gewisse Salzlösungen, aber nicht durch wässerige Säuren aufschliessbar ist. Die Zweckmässigkeit der früher vorgeschlagenen Prüfung des Glases durch den Angriff mit Wasser hat sich völlig bestätigt. Die Angreifbarkeit verschiedener Glassorten durch Wasser hat sich als ein Maass erwiesen, 1. für die Hygroskopicität (Verwitterung), 2. für den Angriff durch Säuren, 3. für den Angriff vieler wässeriger Lösungen. Es giebt im deutschen Handel eine Anzahl guter Glassorten, welche, obwohl von etwas verschiedener Zusammensetzung, doch eine nahezu gleichhohe Widerstandsfähigkeit gegen die Wirkung der Chemikalien zeigen. Diese Glassorten werden darin aber noch etwas von dem sogenannten „Stas'schen Glase" übertroffen, welches eine rheinische Firma herstellt (s. Jahresber. 1893, 211). Von ähnlicher Widerstandsfähigkeit, wie das Stas'sche Glas, ist das neu hergestellte Jenaer Gerätheglas von Schott und Genossen, welches borsäurehaltig ist und sich noch besonders vortheilhaft durch seine mechanische Widerstandsfähigkeit auszeichnet. Nach diesem Ergebniss sind die noch vor wenigen Jahren vernommenen Klagen über schlechte

---

1) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1893, 2998.

Beschaffenheit der deutschen Glasgeräthe zu chemischem Gebrauche keineswegs mehr gerechtfertigt[1]).

Die *Niehls'sche Härteskala für Glas* von Otto Scheibe, Berlin, Freienwalder Str. 13, zu beziehen, wird sich als ein unentbehrliches Hülfsmittel für Glashütten, chemische und physikalische Laboratorien, sowie für viele technische Zweige ausweisen; im Besitz einer solchen Skala wird man leicht eine sichere Auswahl eines geeigneten Glases treffen können und dadurch manchem Fehlversuch bei Schmelz- oder anderen Operationen entgehen[2]).

Kältemischungen[3]). Durch Zusammenbringen geeigneter Substanzen lässt sich die Temperatur in folgender Weise erniedrigen:

	Grad von	Celsius unter
9 Th. Natriumphosphat u. 4 Th. verd. Schwefelsäure	+10	— 9
3 Th. Glaubersalz u. 2 Th. verd. Salpetersäure	+10	— 10
1 Thl. Chlorkalium u. 4 Th. Wasser	+10	— 12
5 Th. Salmiak, 5 Th. Salpeter u. 16 Th. Wasser	+10	— 12,5
8 Th. Glaubersalz u. 5 Th. Salzsäure	+10	— 17,5
1 Th. Kaliumsulfocyanat u. 1 Th. Wasser	+10	— 21
1 Th. Ammoniumnitrat u. 1 Th. Wasser	+10	— 15,5
1 Th. Salmiak, 1 Th. Salpeter u. 1 Th. Wasser	+ 8	— 24
1 Th. Schnee u. 1 Th. Kochsalz	+ 0	— 17,5
3 Th. Schnee u. 1 Th. Kochsalz	+ 0	— 21
1 Th. Schnee u. 1 Th. verd. Schwefelsäure	+ 5	— 41
1 Th. Schnee u. 3 Th. kryst. Chlorcalcium	+ 0	— 36
2 Th. Schnee u. 3 Th. kryst. Chlorcalcium	+ 0	— 45
1 Th. Schnee u. 1 Th. verd. Schwefelsäure	— 6	— 51
1 Th. Schnee u. 2 Th. Chlorcalcium	—18	— 55
1 Th. Schnee u. 3 Th. Chlorcalcium	—40	— 59
8 Th. Schnee u. 10 Th. verd. Schwefelsäure	—55	— 69
Feste Kohlensäure u. Aether bis auf		—100

Maassanalyse.

Zur Erleichterung des genauen Ablesens der Theilstriche an den Büretten fertigen Greiner & Friedrichs in Stützerbach *Büretten mit spiegelnder Rückwand.* Das Spiegelbild lässt sich am deutlichsten erkennen, wenn der Beobachter zwischen der Theilung und den diesbezüglichen Zahlen nach der Rückwand sieht, während das Licht über die rechte Schulter fällt[4]).

Eine von E. R. Squibb[5]) angegebene automatische *Nullpunktsbürette* ist als eine Vereinfachung ähnlicher Apparate anzusehen.

Eine *automatische Bürette* wurde von P. Guichard[6]) beschrieben. Dieselbe ist der im Jahresber. 1893, 224 erwähnten

1) Zeitschr. f. Instrum.-Kunde 1894, 312. 2) Pharm. Centralh. 1894, 72. 3) Deutsch. Chem. Ztg. 1894, 553. 4) Pharm. Centralh. 1894, 253 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1894, 230 (Abbildg.) 5) Pharm. Rundsch. New-York 1894, 71; Pharm. Centralh. 1894, 253 (Abbildg.).
6) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894. No. 4; Pharm. Ztg. 1894, 162 (Abbildg.).

Bürette mit automatischer Nullpunkteinstellung ähnlich und vereinigt damit noch den Vortheil, dass die Titerflüssigkeit den Apparat nie zu verlassen braucht, indem sie bei Aussergebrauchstellen des Apparates durch eine knieförmig gebogene Röhre, welche unter die Bürettenmündung gedreht wird, in das Gefäss zurückläuft.

Eine *Modification des Literkolbens zur Herstellung von Titerflüssigkeiten* wurde von W. B. Giles[1]) beschrieben. Dieser modificirte Kolben enthält bis zur (unteren) Marke *B* genau 1000 cc und bis zur (oberen) Marke *A* 1100 cc. Bei der Herstellung von Titerflüssigkeiten soll man nun 1100 cc derselben von etwas grösserer als der gewünschten Stärke durch Auflösen der gewogenen Menge des Reagens bereiten, 100 cc abgiessen und zur genauen Titerstellung verwenden, und sodann durch Zusatz von Wasser zu den verbleibenden 1000 cc den genauen Titer herstellen. Auf diese Weise wird die Umrechnung bei der genauen Einstellung vereinfacht und die Fehlerquelle beseitigt, welche in der Abmessung des für die Titerstellung verwendeten Theiles der Flüssigkeit liegt.

Ueber *einige Indicatoren in Verbindung mit der hydrolytischen Dissociation;* von P. A. Boorsma[2]).

Zur *Darstellung von Lackmustinctur* empfiehlt W. Schäfer[3]) folgendes Verfahren: Lackmus in Würfeln bringt man in einen Perkolator und erschöpft vollständig mit destillirtem Wasser, den Auszug dampft man auf das Gewicht des verwendeten Lackmus ein, setzt dem Rückstand das dreifache Gewicht 90grädigen Spiritus hinzu, säuert mit Salzsäure stark an und lässt 2 Tage ruhig stehen. Das Azolitmin schlägt sich in braunen Flocken nieder, während der trübviolette Farbstoff in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Man sammelt nun den Niederschlag auf einem glatten Filter, wäscht ihn mit angesäuertem heissen Wasser 2—3 Mal aus, bis die ablaufende, ganz schwach röthliche Flüssigkeit durch Ammoniak rein blau gefärbt wird, ohne jeden Schimmer von violett. Durch destillirtes Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak bringt man das Azolitmin auf dem Filter in Lösung, verdünnt die Lösung mit destillirtem Wasser auf das 3½fache Gewicht des angewendeten Lackmus, neutralisirt genau und setzt zur besseren Haltbarkeit etwa 10 % Spiritus hinzu.

Als *Indicator für die meisten Säure- und Alkalimessungen* zieht B. Reinitzer[4]) richtig bereitete *Lackmuslösung* allen anderen Stoffen vor. Seine grosse Empfindlichkeit auch gegen die schwächsten Säuren bedingt bekanntlich, dass es nur bei Abwesenheit von Kohlensäure angewendet werden kann. Scharfen

---

1) Chem. News 1894, 100; Pharm. Ztg. 1894, 326 (Abbildg.).
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894. Heft 6 u. 7; ausführliches Referat in Apoth. Ztg. 1894, 626. 3) Apoth. Ztg. 1894, 839.
4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. Heft 18.

Farbenwechsel erhält man nur, wenn man mit Flüssigkeiten arbeitet, die man unmittelbar vor dem Titriren 7—10 Minuten lang im Sieden erhalten und dann stark abgekühlt hat. Auch die in dem Normalalkali stets enthaltene Kohlensäure wirkt störend, weshalb man es so einzurichten hat, dass nach dem Auskochen nur noch wenig Alkali zur Erreichung der Neutralität erforderlich ist. Auch in dem als Messflüssigkeit bisweilen benutzten Kalkwasser ist stets Kohlensäure vorhanden. Verfasser fand in 1 Liter Kalkwasser 0,009 g derselben. — Zur Bereitung der Lackmustinktur verfahre man so, dass man den klaren Auszug zum wallenden Sieden erhitzt und tropfenweise concentrirte Salzsäure zusetzt, bis auch nach etwa 7—8 Minuten dauerndem Sieden die deutlich weinrothe Farbe erreicht ist. Dann lasse man auskühlen und setze ungefähr die gleiche Raummenge starken Alkohols hinzu. Die fertige Lösung wird in einem Pulverglase aufbewahrt, aus dem man die zu einer Titration erforderliche Menge mittels einer an einem Ende verjüngten Glasröhre heraushebt, die fest in der Bohrung eines in die Mündung der Flasche nur lose passenden Korkes steckt. In die obere Oeffnung der Glasröhre giebt man ein Bäuschchen Watte.

Zur *Darstellung von reinem Natriumcarbonat als Urmaass für die Säure- und Alkalimessung* erwärmt man nach Reinitzer[1]) etwa 250 cc destillirten Wassers in einem hohen, aus Jenaer Glas bestehenden Becherglase auf 80° und trägt unter beständigem Umrühren Natriumbicarbonat in kleinen Antheilen ein, so lange noch Lösung bei der angegebenen Temperatur eintritt. Es entweicht dabei etwa $^1/_3$ der gesammten Kohlensäure, so dass man schliesslich eine Lösung erhält, die auf 1 Mol. Natriumcarbonat 1 Mol. Natriumhydrocarbonat enthält. Sobald neues Bicarbonat nicht mehr in Lösung zu bringen ist, filtrirt man in einen Kolben und kühlt auf ca. 15° ab, wobei sich ein Doppelsalz $Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2H_2O$ abscheidet, welches durch Absaugen und Waschen von der Mutterlauge getrennt wird. Die Verwendung von Filtrirpapier ist bei dieser Abtrennung entbehrlich; man schliesst den Glastrichter nur durch ein Bunsen'sches Platintrichterchen. Das gewaschene Salz wird in einer Platinschale auf kaum sichtbare Rothglut erhitzt, später zerrieben und noch einmal erhitzt. Vor dem Gebrauche ist dieses reine Natriumcarbonat zu erhitzen, nachdem man das Pulver an den Wänden eines Porzellantiegels ausgebreitet hat. Dann füllt man es in ein Wägefläschchen, aus dem man es später unter Rückwägung des Gläschens herauswägt. Das Wägefläschchen muss nach dem Anfassen mindestens 15 Minuten auf der Wagschale bleiben, da es andernfalls um 0,5—0,7 mg zu leicht erscheint. Die abgewogene Soda wird in einem ca. 800 cc fassenden Jenaer Kolben mit etwa 300 cc heissen Wassers, einigen Tropfen Lackmuslösung und so viel der zu prüfenden Säure versetzt, dass die Flüssigkeit

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. Heft 18.

eben zwiebelroth erscheint, dann wird zum Sieden erhitzt und darin ca. 8 Minuten erhalten. Man kann bei dieser Verdünnung sehr lange erwärmen, ohne die Verflüchtigung auch nur einer Spur von Salzsäure befürchten zu müssen, was insofern von grosser Wichtigkeit ist, als die Normalsalzsäure so viele Vortheile vor der N.-Schwefelsäure voraus hat, dass man nur sie gebrauchen sollte; sie giebt auch einen viel schärferen Farbenwechsel mit Lackmus. Die Apparate wähle man nur aus Jenaer Geräthеglas. Die Ablesung der verbrauchten Maassflüssigkeiten erfolge in Büretten mit feinen Theilstrichen, die für 0,1 cc nur 1 mm auseinanderstehen. Der Anwendung eines Erdmann'schen Schwimmers ist zu widerrathen. Man halte die Bürette mit zwei Fingern am oberen Ende freischwebend gegen einen entfernten, hell beleuchteten Hintergrund, mit der untersten Flüssigkeitsgrenze in gleicher Höhe mit dem geradeaus blickenden Auge, und bewege die geschlossenen Finger der anderen freien Hand dicht hinter der Bürette langsam in die Höhe gegen die untere sichelförmige Flüssigkeitsgrenze, bis diese ganz scharf schwarz begrenzt erscheint. Die Ablesung kann dann leicht bis auf 0,02 cc genau erfolgen.

Chlorammonium als Urmaass für die Säure-, Alkali- und Chlormessung empfiehlt Reinitzer[1]). Verfasser benutzt das Chlorammonium als zweites Urmaass, da es vermöge seines Aequivalentgewichtes (53,38), welches dem des Natriumcarbonats (52,92) sehr nahe kommt, sehr dazu geeignet ist. Von einem grossen Stück Salmiak zerquetscht man ein aus der Mitte kommendes Bruchstück zu feinen Fasern, die man in einem Wägegläschen im Exsiccator aufbewahrt, nöthigenfalls nachdem man sie bei 120° getrocknet hat. Das Salz wird sorgfältig auf Eisen geprüft; enthält es solches, so stellt man sich besser reines Salz aus Salzsäure und Ammoniaklösung dar. Für die Urprüfung einer Säure wird aus einer abgewogenen Menge (etwa 2,6 g) durch Destillation mit Kalilauge das Ammoniak ausgetrieben, in einer abgemessenen Menge der zu prüfenden Säure aufgefangen und der unverbrauchte Säurerest mit Alkali zurückgemessen. Der Apparat besteht einfach aus einem Kolben von circa 300 cc Inhalt, in dessen Mündung ein glatter Kautschukstopfen fest eingedreht wird, in dem ein zweimal winklich gebogenes Glasrohr von 6 mm lichtem Durchmesser steckt, das unter dem Stopfen schräg abgeschliffen und an dem anderen Ende in eine Spitze von 1,5 bis 1,8 mm Oeffnungsdurchmesser ausgezogen ist. In den Kolben bringt man circa 2,6 g Chlorammonium, füllt zur Hälfte mit Wasser auf, lässt darauf ein ca. 10 g schweres Stück Kaliumhydroxyd in den Kolben gleiten, dreht den Kautschukstöpsel schnell ein und senkt die Spitze des Glasrohres in die Säure. Unter Erwärmung mit einem Bunsenbrenner geht die Operation in circa 15 Minuten vor sich. Den Inhalt des vorgelegten Kolbens

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. Heft 18.

hält man nun behufs Austreibung der aus dem Wasser stammenden Kohlensäure noch 6—8 Minuten im Sieden, kühlt dann stark ab und titrirt zurück. Der Endpunct der Titration ist mit Hülfe von Lackmus schwer zu erkennen, da die Anwesenheit von Ammonsalzen das Klarwerden durch Kali oder Natron beeinträchtigt; je kälter aber die Lösung ist, einen desto deutlicheren Stich in's Blaue nimmt das der alkalischen Endreaction entsprechende Violett an. Die ausserordentliche Schärfe der Methode ist durch beigegebene Tabellen erläutert. Ein zu grosser Ueberschuss von Aetzkali verzögert eher die Zerlegung des Salmiaks, da die Flüssigkeit dadurch zu dick wird. — Auch zur Urprüfung des Alkalis kann man Chlorammonium verwenden. Man bringt zu diesem Zwecke das reine Chlorammonium in einen Kolben aus Schott'schem Glase, setzt etwa 300 cc Wasser und eine überschüssige Menge des zu prüfenden Alkalis hinzu und kocht so lange, als die entweichenden Dämpfe noch nach Ammon riechen. Man lässt dann Säure ein bis zur sauren Reaktion, kocht, kühlt und titrirt zu Ende. — Endlich empfiehlt Reinitzer das Chlorammonium auch zur Urprüfung von $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

Die bisher zur *Einstellung von Kaliumpermanganat* benutzte Oxalsäure ist bekanntlich schwer von der erforderlichen Reinheit zu erhalten, auch verliert sie leicht einen Theil ihres Krystallwassers. Als Ersatz für obigen Zweck schlägt deshalb P.[1]) das neutrale Natriumsalz vor (das Kaliumtetraoxalat wurde bereits früher in Anwendung gebracht). Man löst 12,5 Theile reines wasserfreies Natriumcarbonat und 10 Theile reine Oxalsäure in warmem Wasser und giesst die Oxalsäurelösung noch warm unter Umrühren in die Natriumcarbonatlösung. Unter CO_2-Entweichung scheidet sich dabei Natriumoxalat als körniges Pulver aus, welches man auf einem Witt'schen Filter bis zur Neutralität des Ablaufenden mit Wasser wäscht. Das Salz wird bei 70° getrocknet, gerieben, nochmals getrocknet und in trockenem Glase aufbewahrt. Zur Herstellung von $^1/_{10}$-Normallösung sind von diesem Salze 6,7 g entsprechend 6,3 g Oxalsäure mit 2 Mol. Krystallwasser abzuwägen.

Reines jodsaures Kalium zur Titerstellung erhält man nach M. Gröger[2]) auf folgende Weise. Man löst 40 g reines Kaliumpermanganat in 1 Liter heissen Wassers, fügt 20 g Jodkalium in wenig Wasser gelöst hinzu, erhitzt 20—30 Minuten im Dampfbade, tropft dann Alkohol hinzu, bis die durch den Permanganatüberschuss geröthete Flüssigkeit entfärbt ist, und filtrirt. Das alkalische Filtrat säuert man mit Essigsäure an, dampft auf etwa 50 cc ein, giesst von den ausgeschiedenen Kaliumjodatkrystallen ab, wäscht letztere wiederholt mit starkem Alkohol und lässt sie abtrocknen.

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 605.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 13.

Dasselbe Verfahren ist bereits im Jahre 1887 von P. Soltsien[1]) beschrieben worden.

Natriumthiosulfat als Urmaass für die Jodometrie. Die verschiedenen Krystalle besitzen, wohl in Folge von eingeschlossener Mutterlauge, verschiedenen Wassergehalt. Entwässertes Salz anzuwenden, ist nicht empfehlenswerth, weil dieses sehr hygroskopisch ist. Meineke[2]) empfiehlt das Salz in starkem Alkohol, welcher wasserentziehend wirkt, zu zerreiben, hierauf nach Verdrängung des Alkohols durch Aether zu trocknen. Das Salz darf nach der Oxydation mit Jod nicht die geringste Reaction mit Baryumchlorid geben (Probe auf schwefligsaures und auch gleichzeitig auf schwefelsaures Salz).

Das *Eintreten der Jodstärke-Reaction* wird nach Meineke[3]) durch die Gegenwart von Salzen in verschiedener Weise beschleunigt; die Jodide bewirken dieses schon in der geringsten Menge und zwar übertrifft das Kaliumjodid das Natriumjodid wie überhaupt sämmtliche untersuchte Salze; von den Chloriden müssen viel grössere Mengen zugegen sein, und zwar vom Natriumsalz grössere Mengen als vom Kaliumsalz. In noch grösserer Menge wirken erst die Sulfate; hemmend wirken die Borate.

Jodometrische Versuche und Beiträge zur Kenntniss der Jodstärke; von C. Lonnes[4]).

Heinrich Kràl[5]) theilt mit, dass sich *haltbare Stärkelösung*, welche man besonders bei häufiger Ausführung der Hübl'schen Jodadditionsproben sehr vermisst, durch Zusatz einer kleinen Menge Chloroform zu der frisch bereiteten Stärkelösung herstellen lässt. Eine Stärkelösung, welche in der Weise bereitet war, dass dieselbe noch warm in die Flasche gefüllt, gut verkorkt, in kaltem Wasser abgekühlt und mit einigen Tropfen Chloroform tüchtig durchgeschüttelt wurde, um das Chloroform in möglichst kleine Tropfen zu vertheilen, hat sich drei Monate unverändert gehalten.

Um bei der *Titrirung mit Fehling'scher Lösung* zu erkennen, ob noch Kupfer in Lösung ist, verfährt Bredow[6]) folgendermaassen: Man giebt mit einem Glasstabe einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier. Dann bleibt das Oxydul in der Mitte und herum bildet sich eine feuchte Zone, welche das noch etwa vorhandene Kupferoxydsalz enthält. Bringt man nun daneben einen Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung, so bildet sich an der Stelle des Zusammenfliessens ein rother Strich von Ferrocyankupfer, wenn noch Kupfer in Lösung war.

Die *geringsten Spuren von Kupfer* in der angesäuerten Probe durch feinst gepulvertes Ferrocyankalium weist H. Kràl[7]) am sichersten nach, indem er eine kleine Menge in das Filtrat hinein-

1) Pharm. Ztg. 1894, 145. 2) Chem. Ztg. 1894, 33.
3) Chem. Ztg. 1894, 157. 4) Zeitschr. analyt. Chem., 1894. Hft. 4.
5) Pharm. Centralh. 1894, 606. 6) Ber. d. d. chem. G. 1894, 186.
7) Pharm. Centralh. 1894, 411.

fallen lässt. Bei Anwesenheit der geringsten Spur von Kupfer tritt sofort eine rothe Zone um die Theilchen des gelben Blutlaugensalzes ein, welche beim Umschütteln, auch wenn sich selbiges vollkommen gelöst hat, wieder verschwindet, so dass es den Anschein hat, als ob Kupfer nicht vorhanden wäre.

Eine *neue Serie maassanalytischer Methoden* bringt J. Knobloch[1]) durch *Einführung des Eisenfluorids* in Vorschlag. Versetzt man eine Lösung von Eisenchlorid mit der genau zu seiner Ueberführung in Eisenfluorid nöthigen Menge einer Lösung von Kaliumfluorid, so erhält man eine Lösung, welche lediglich Kaliumchlorid und Eisenfluorid enthält und nicht, wie man bestimmt erwarten sollte, vier Salze, nämlich KCl, Fe_2Cl_6, KF und Fe_2F_6, was man an der völligen Farblosigkeit derselben erkennen kann. Wendet man einen Ueberschuss von Kaliumfluorid an, so enthält das Gemisch nur KF, KCl und Fe_2F_6 und ist frei von Eisenchlorid, bei einem Ueberschuss von Fe_2Cl_6 nur KCl, Fe_2Cl_6 und Fe_2F_6 und kein Kaliumfluorid. Ebenso verhalten sich fast alle Oxydsalze des Eisens. Dementsprechend ist auch das Eisen im Eisenfluorid nicht nachweisbar durch Kaliumrhodanid, Salicylsäure, Essigsäure, Antipyrin u. s. w., welche Reagentien mit ihm völlig farblose Mischungen geben, und was noch frappanter ist, das Eisenfluorid macht im directen Gegensatz zu Eisenchlorid aus Jodiden in saurer Lösung keine Spur von Jod frei. Aus diesen Eigenschaften lässt sich erstens eine maassanalytische Bestimmung des Fluors, dann aber verschiedene Restmethoden zur Bestimmung derjenigen Metalle, welche in Wasser unlösliche Fluoride bilden und einiger anderen Verbindungen ableiten. Zu den vom Verf. ausgearbeiteten Methoden sind erforderlich: $^1/_{10}$ Normal-Kaliumfluoridlösung, $^1/_{60}$ Normal-Eisenchloridlösung, $^1/_{30}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung und Zinkjodidlösung. An maassanalytischen Methoden beschreibt Verf. die Bestimmung des Fluors in löslichen Fluoriden, des Calciums in seinen Salzen, des Kalks im Trinkwasser, des Strontiums, Baryums und des Aluminiums.

Die *schweflige Säure als Mittel für indirecte maassanalytische Bestimmungen;* von D. Vitali[2]). Zur Bestimmung des Jods, der Jodsäure und der Jodide bringt Verf., um die Anwendung der so leicht veränderlichen Normalthiosulfatlösung zu vermeiden, ein Verfahren in Vorschlag, dem die bekannte Einwirkung der schwefligen Säure auf Jod bei Gegenwart von Wasser zu Grunde liegt. Die Jodlösung, welche vollständig neutral sein muss, wird mit einer schwefelsäurefreien Lösung von schwefliger Säure tropfenweise versetzt, bis die braune, bezw. durch Stärkezusatz hervorgerufene blaue Farbe verschwunden ist. Dabei bildet sich nach der Gleichung: $SO_2 + J_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$ auf je ein Molekül Jod ein Molekül Schwefelsäure. Bestimmt man die letztere nun

1) Pharm. Ztg. 1894, No. 64. 2) Bullet. chimic-farmaceut. 1894, Heft 4; Referat in Apoth. Ztg. 1894, 164.

mit Normalsodalösung und multiplicirt die gebrauchte Anzahl von Cubikcentimeter mit 0,0635, so erfährt man die Menge des vorhandenen Jods. — Ebenso wie das freie Jod lässt sich auch Chlor und Brom nach diesem Verfahren bestimmen, immer jedoch vorausgesetzt, dass die Lösungen keine freien Säuren enthalten. Jeder Cubikcentimer verbrauchter Normalnatronlösung zeigt 0,01775 g Chlor und 0,0400 g Brom an. Das Ende der Reaction zwischen Schwefligsäureanhydrid und diesen Halogenen erkennt man beim Brom durch die vollständige Entfärbung der Lösung; beim Chlor dadurch, dass ein der Lösung entnommener Tropfen einen Tropfen einer stärkehaltigen Jodkaliumlösung nicht mehr blau färbt. — Die gleiche Methode dient zur Bestimmung der Jodsäure und der Jodide. Hier macht die schweflige Säure zunächst das Jod frei, auf welches sie dann wie oben weiter einwirkt. Ein Cubikcentimeter der Normalsodalösung entspricht 0,025 g HJO_3 und 0,0356 KJ.

Die Unbequemlichkeiten, welche dieses Verfahren des Verfassers in sich birgt, scheinen dem Referenten der Apoth. Ztg. doch mindestens ebenso gross zu sein, als die durch Einstellung der Natriumthiosulfatlösung hervorgerufene Unbequemlichkeit. Verwendet man hierzu eine abgewogene Menge sublimirten Jods, bezw. eine aus reinem Jod frisch bereitete Lösung von bekanntem Gehalt, so ist das Verfahren allerdings etwas umständlich. Indessen hat sich schon seit Jahren in den Laboratorien das durchaus zuverlässige Verfahren eingebürgert, nach welchem die Einstellung der Natriumthiosulfatlösung mit einer $^1/_{10}$ Normallösung von Kaliumdichromat erfolgt, die von unbegrenzter Haltbarkeit ist. 10 cc dieser Kaliumdichromatlösung, die 4,916 g reines, bei 100° C. getrocknetes Salz im Liter enthält, werden mit etwa 1 g reinem Kaliumjodid und einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird nach einigen Minuten mit der einzustellenden Natriumthiosulfatlösung titrirt. Jeder Cubikcentimeter der Kaliumchromatlösung entspricht der gleichen Menge einer $^1/_{10}$ normalen Natriumthiosulfatlösung. — Will man aber durchaus die Natriumthiosulfatlösung aus irgend einem Grunde vermeiden und das Jod acidimetrisch bestimmen, so scheint ein von Kalmann (Jahresber. 1887, 211) angegebenes Verfahren Vorzüge vor dem oben beschriebenen Verfahren zu haben. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem Vitali'schen dadurch, dass an Stelle des Schwefligsäureanhydrids eine Lösung von schwefligsaurem Natrium verwendet wird. Jeder Cubikcentimeter verbrauchter Normalnatronlauge zeigt hier 0,0127 Jod an. Man umgeht bei diesem Verfahren, dessen Ausführung im Uebrigen genau dem Vitali'schen entspricht, der jedesmaligen Reindarstellung des Schwefligsäureanhydrids. Als Indicator verwendet Kalmann Methylorange.

Vitali[1]) berichtet über die weitere Verwendbarkeit der schwefligen Säure zur maassanalytischen Bestimmung des Queck-

1) Bollet. Chimic-Farmaceut. 1894, Heft 9, Apoth. Ztg. 1894, 449.

silberchlorids und des Kupfersulfats. Auch lässt sich mittels des Kupfersulfats die schweflige Säure selbst bestimmen. 1. Bestimmung des Quecksilberchlorids. Die Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Quecksilberchloridlösung verläuft bei gelinder Erwärmung nach der folgenden Gleichung: $SO_2 + 2HgCl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl + 2HgCl$. Die hiernach bei der Reduction von zwei Molekülen Quecksilberchlorid entstandene Säuremenge entspricht vier Molekülen einer einwerthigen Säure. Zur Sättigung dieser Säuremenge wird somit soviel einer $^1/_{10}$ Normallauge erforderlich sein, dass 1 Liter der Lauge 13,55 g, 1 Cubikcentimeter 0,01355 g Quecksilberchlorid oder 0,0100 g metallisches Quecksilber anzeigen. Das Verfahren ist mit genauen Ergebnissen nur anwendbar bei Quecksilberchloridlösungen, die keine freie Säure enthalten und bei Benutzung einer schwefligen Säure, die frei ist von Schwefelsäure. Eine solche stellt man sich zweckmässig jeweils durch Erwärmung der in den Laboratorien vorhandenen Schwefligsäurelösung und Einleiten des entwickelten Gases in ausgekochtes destillirtes Wasser frisch dar. Im Uebrigen verfährt man wie folgt: Man setzt der Quecksilberchloridlösung schweflige Säure im Ueberschuss zu und erwärmt auf 70—80° C. Den Ueberschuss an schwefliger Säure und das Ende der Reaction erkennt man daran, dass ein Tropfen der klaren über dem entstandenen Niederschlag befindlichen Flüssigkeit durch weiteren Zusatz schwefliger Säure nicht mehr verändert wird. Man filtrirt alsdann von dem Niederschlag ab, wäscht diesen aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, und entfernt aus dem Filtrat die schweflige Säure durch Erhitzen auf 60—80° C. Die Flüssigkeit ist frei von schwefliger Säure, wenn sie ein mit Jodsäure und Stärke imprägnirtes Papier nicht mehr bläut. Alsdann wird nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Lauge mit 0,01355 bezw. 0,0100 erhält man die vorhandene Menge Quecksilberchlorid bezw. Quecksilber. Wie sich aus dem oben Gesagten ergiebt, ist das Verfahren für die Bestimmung des Quecksilberchlorids in den Sublimatverbandstoffen im Allgemeinen nicht anwendbar, da diese in der Regel freie, durch Zersetzung des Sublimats entstandene Säure enthalten. — 2. Bestimmung des Kupfersulfats. Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumjodid zersetzen sich nach der folgenden Gleichung: $2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + J_2$. Setzt man den Lösungen aber schweflige Säure zu, so verläuft die Reaction in der folgenden Weise: $2CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = 2KHSO_4 + H_2SO_4 + Cu_2J_2$. Es entsteht also hier aus dem Aufeinanderwirken von zwei Molekülen Kupfersulfat und Kaliumjodid und schwefliger Säure ein Säuregrad, der vier Molekülen einer einwerthigen Säure entspricht. 1 Liter einer $^1/_{10}$ Normallauge wird somit 12,46 g des mit 5 Molekülen Wasser krystallisirten Kupfersulfats, 1 cc 0,01246 g Kupfersulfat oder 0,00316 g metallisches Kupfer anzeigen. Zur Ausführung des

Verfahrens setzt man der Kupfersulfatlösung Kaliumjodid im Ueberschuss und darauf tropfenweise verdünnte Schwefligsäurelösung bis zur Farblosigkeit der Mischung zu. Um das Verschwinden der letzten Spur freien Jods besser beobachten zu können, setzt man kurz vor dem Verschwinden der Färbung der Mischung etwas Stärkekleister zu. Darauf wird Phenolphtaleinlösung zugegeben und, wie zu 1 angegeben, mit $^{1}/_{10}$ Normalnatronlauge titrirt. Die Anzahl der verbrauchten cc $^{1}/_{10}$ Normallauge multiplicirt mit 0,01246 bezw. 0,00316 zeigt die Menge des vorhandenen wasserstoffhaltigen Kupfers an. — 3. Bestimmung der schwefligen Säure. Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, kann man umgekehrt vermittelst des Kupfersulfats auch den Gehalt einer Flüssigkeit an schwefliger Säure bestimmen. Man setzt zu einer gewissen Menge der Kupfersulfatlösung von bekenntem Gehalt einen Ueberschuss von Kaliumjodid und demnächst bis zur Bindung des freien Jods die Lösung der schwefligen Säure und verfährt weiter nach 2. Die Anzahl der verbrauchten cc $^{1}/_{10}$ Normallauge multiplicirt mit 0,0016 zeigt die vorhandene Menge Schwefligsäureanhydrid an.

Chemische Apparate.

Einen *Apparat zur Untersuchung des Braunsteins* nach der Bunsen'schen Methode beschreibt C. Ullmann[1]). Das vom Entwickelungskolben kommende Gasleitungsrohr, welches am unteren Ende aufwärts gebogen ist, taucht in ein Becherglas, welches die Jodkaliumlösung enthält. Zur Verhütung des Zurücksteigens der vorgelegten Flüssigkeit gegen Ende der Destillation befindet sich über dem Gasleitungsrohre eine mit Hahn versehene, bauchig erweiterte Röhre, in welcher man die Jodkaliumlösung vorher emporgesaugt hat.

Bunsenbrenner mit einem aus Drahtnetz gefertigten *Sicherheitskorb* bringt die Actiengesellschaft für Wasserleitungen, Beleuchtungs- und Heizungs-Anlagen in Wien, Badgasse 5, in den Handel; dieser Apparat, welcher im Princip einer vor einigen Jahren von Alex. Ehrenberg angegebenen Construction entspricht, hat den Zweck, einen Schutz gegen die Entzündung der Dämpfe von Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Petroleumäther etc. zu bieten. Man kann deshalb die genannten Flüssigkeiten ohne Gefahr einer Entzündung auf dem Apparate verdampfen und die betreffenden Flüssigkeiten selbst ohne Anwendung eines Wasserbades in Glasgefässen direct auf die obere Platte des Apparates setzen, da im Falle des Zerbrechens des Glasgefässes die herablaufende Flüssigkeit nicht anbrennt und also keine Gefahr bedingt, falls nicht andere brennende Flammen in der Nähe sind. Damit auch im Falle des Zurückschlagens der Flamme die Schutzwirkung bestehen bleibt, ist auch die Luftzuführungsöffnung des Brenners mit Drahtnetz verkleidet. Nur gegen eine Entzündung der

1) Chem. Ztg. 1894, 487.

Schwefelkohlenstoffdämpfe kann der Apparat nicht schützen, da deren niedrige Entzündungstemperatur die Wirkung des Drahtnetzes illusorisch macht[1]).

Die *Anwendung der Centrifuge im Laboratorium* findet nach einem Vortrage von Gerhard Lange[2]) mit Erfolg statt bei folgenden Manipulationen: 1) zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch und in Milchproducten; 2) zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Fetten, Seifen, des Unverseifbaren in Schmierölen u. dergl.; 3) zur Untersuchung von Harn, Wasser, Wein, Bier, bei Trübungen, Niederschlägen, suspendirten Stoffen u. s. w.; 4) zur Bestimmung des Wassergehaltes, des Fettgehaltes in Butter, Fetten aller Art, Oelen; 5) zum schnellen Absetzen bei Fällungsanalysen, z. B. Eiweiss im Harn, Schwefelsäure; 6) zu bakteriologischen und mikroskopischen Untersuchungen aller Art mit ausserordentlichem Erfolg; 7) zum Trennen von Flüssigkeitsmengen nach Ausschüttelungen, z. B. solchen mit Chloroform, Amylalkohol u. dergl. Namentlich bei Fettgehaltsbestimmungen und da, wo es auf die Abgrenzung verschiedener Flüssigkeitsschichten ankommt, soll die durch Verwendung der Centrifruge ermöglichte Schnelligkeit der Ausführung überraschend sein.

Ueber die *Anwendbarkeit der Centrifuge bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten* berichtet eingehend auch W. Thörner[3]).

Einen *neuen Dialysator* mit beständigem Wasserstrom beschreibt A. Wroblewski[4]). Den Apparat fertigt die Firma Desaga in Heidelberg.

Neue *Extractionsapparate* von W. Büttner, Bremer, Baas, Bosmann, im Jahresbericht 1893, 225 u. 226 bereits erwähnt, sind auch beschrieben und abgebildet in Pharm. Ztg. 1894, 89, 161, 310.

Einen neuen *Extractionsapparat* hat auch C. Th. L. Hagemann[5]) angegeben.

Extractionshülsen für den Soxhlet'schen Aether-Extractionsapparat von Carl Schleicher & Schüll in Düren sind aus bestem, fettfreiem Filtrierpapierstoff ohne Klebemittel und aus einem Stück geformt. Mit diesen Hülsen wird vermieden, dass Spuren der zu extrahirenden Substanzen in den Aether gelangen; der Aether selbst hebert sich leicht und vollkommen aus den Hülsen ab, und können letztere wiederholt gebraucht werden[6]).

Der *Gooch'sche oder Filtrirtiegel*[7]) vereinigt in sich die Eigenschaften eines Tiegels und eines quantitativen Filters und hat ausserdem den Vorzug, dass dabei das Veraschen eines quantitativen Filters mit seinen Fehlerquellen vermieden wird. Er besteht aus einem gewöhnlichen Porzellantiegel, dessen Boden sieb-

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 430 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1894, 82. 3) Pharm. Centralh. 1894, 576. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 692; Pharm. Centralh. 1894, 719 (Abbildg.). 5) Ber. d. d. chem. Ges.; Pharm. Ztg. 1894, 161 u. 310 (Abbildg.). 6) Apoth. Ztg. 1894, 146. 7) Pharm. Centralh. 1894, 273.

artig durchlöchert ist, worauf eine Lage feinen Asbestes und zur Niederhaltung desselben ein ebenfalls durchlöchertes Porzellanscheibchen zu liegen kommt. Zur Herstellung eines guten Asbestes schneide man den gewöhnlichen langfaserigen Asbest mit der Scheere, nach Art des Häckselns, klein, koche ihn mit Salz- und Salpetersäure, dann verschiedene Male, mit Brunnenwasser aus und bringe ihn auf ein Sieb, welches sich in einem Topf mit Wasser bewegen lässt, so dass alle feinen Theilchen durch auflaufendes Wasser entfernt werden. Dann wasche man den Asbest bis zum Verschwinden der Chlorreaction (!) mit destillirtem Wasser aus, trockne und bringe ihn in ein Glasgefäss. Von diesem präparirten Asbeste legt man eine circa 4 mm hohe Schicht in den Tiegel, feuchtet ihn mit destillirtem Wasser an, sorgt dafür, dass der Asbest vollkommen gleichmässig vertheilt ist, bringt den Tiegel mit Hülfe einer Gummikappe auf einen Trichter und verbindet diesen mit der Saugpumpe. Hierauf saugt man so lange destillirtes Wasser durch das Asbestfilter, bis das ablaufende Wasser völlig frei von festen Theilchen ist, legt das Siebchen auf, glüht und wägt bis zum constanten Gewicht. So vorbereitet, verbindet man den Tiegel wieder mit der Saugpumpe, bringt dann den betreffenden Niederschlag mit Hülfe der überstehenden Flüssigkeit auf den Asbest und wäscht mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der betreffenden charakteristischen Reaction nach, wobei man nur darauf zu achten hat, dass das ablaufende Wasser völlig klar ist. — Ferner lässt sich der Gooch'sche Tiegel durch Auflegen eines durchlöcherten Deckels und einer Zuleitungsröhre in einen Rose'schen Tiegel verwandeln, so dass man im gegebenen Falle auch im Sauerstoff-, Wasserstoff-, Schwefelwasserstoffstrome glühen kann. Nicht zu empfehlen ist der Gooch'sche Tiegel bei Bestimmung von gewissen Sulfiden, weil der gleichzeitig mit abgeschiedene feinvertheilte Schwefel sehr schwer zurückzuhalten ist und man nicht beurtheilen kann, ob nicht auch ein Theil des betreffenden Sulfids mit durchgerissen wird.

Einen *Filtrir- und Fällungsapparat* beschreiben Fassbender und Engels[1]). Der von Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin fabricirte Apparat besteht aus einem an beiden Enden konisch ausgezogenen Glasgefässe, oben mittels Gummistopfens mit einem Kugeltrichter und einer offenen Röhre, unten mit zwei angeschmolzenen Röhren versehen, die als Absperrvorrichtung zwei verschieden lange Glashähne mit weiter Bohrung tragen, jedoch auch durch Gummischläuche mit Quetschhähnen ersetzt werden können. Die zur Fällung in Reaction tretenden Flüssigkeiten sollen darin 5—10 Minuten lang geschüttelt werden, wodurch vollständige Abscheidung des Niederschlages erfolgen soll. Darauf wird der Apparat über dem zum Filtriren bestimmten Trichter

---

1) Chem. Ztg. 1894, No. 83; Pharm. Centralh. 1894, 718; Pharm. Ztg. 1894, 767 (Abbildg.).

so aufgestellt, dass das Ende des kürzeren Rohres tiefer steht als der Filterrand und dass das andere Rohr möglichst central in den Trichter hineinragt. Beim Oeffnen der Hähne rufen dann die ungleich langen Flüssigkeitssäulen eine Gleichgewichtsstörung hervor, durch welche das Ausströmen aus dem längeren Rohre veranlasst wird und Luftbläschen durch das kürzere Rohr eintreten. Es sollen mit diesem Apparate sehr gute Resultate erzielt worden sein, namentlich bei schwer fällbaren und sich schlecht absetzenden Niederschlägen.

Zur *Aufbewahrung der Filtrirpapierscheiben* verschiedener Grösse bringt die Firma Max Kähler & Martini in Berlin unter der Bezeichnung *Pyramiden-Filterdosen* Schachteln in den Handel, welche aus fünf über einander stehenden Schachteln bestehen und zur Aufnahme der Filter von 5,5 bis 12,5 cm Durchmesser dienen[1].

Eine *verbesserte Porzellanfilterscheibe* hat Max Kähler[2] in Berlin construirt.

Eine selbsthätige *Vorrichtung zum Filtriren und Auswaschen von Niederschlägen* mit kaltem und heissem Wasser beschrieb P. N. Raikow[3].

Ein neuer *Gasentwickelungsapparat* wurde von C. Mirus[4] beschrieben. Dieser ist so construirt, dass er Wasch- und Trockengefäss mit dem Gasentwickler in ein Ganzes vereinigt. Diesem Vorzuge steht der Nachtheil gegenüber, dass man bei der Benutzung drei Hähne zu reguliren hat, statt des einen beim Kipp'schen Apparat.

Eine *Gaswaschflasche mit Flüssigkeitsdichtung* hat Franz Meyer[5] angegeben; die Vorrichtung, bei welcher Schliffe und Stopfen vermieden sind, eignet sich auch gut zum Trocknen und Absorbiren von Gasen; sie ist von E. Leybold's Nachf. in Köln a. Rh. zu beziehen.

In letzter Zeit ist eine grosse Anzahl sinnreich erdachter *Schwefelwasserstoffentwicklungsapparate* zum analytischen Gebrauch angegeben worden, von denen jedem besondere Vorzüge nachgerühmt werden. Zu diesen gehört der von L. L. de Koninck[6] beschriebene; ein anderer neuer Schwefelwasserstoffapparat wurde von W. Gallenkamp[7] beschrieben; ein dritter neuer Schwefelwasserstoffapparat endlich wurde von Hergt[8] angegeben[9].

Kochflaschen und Reagiergläser, Retorten und ähnliche chemische Geräthschaften versieht A. Outerbridge in Philadelphia auf der unteren, dem Feuer ausgesetzten Seite mit einem dünnen

1) Pharm. Centralh. 1894, 432. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 64; Pharm. Centralh. 1894, 124 (Abbildg.). 3) Chem. Ztg. 1894, 1565; Pharm. Ztg. 1894, 536 (Abbildg.). 4) Chem. Ztg. 1894, 314; Pharm. Ztg. 1894, 622 (Abbildg.). 5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, Heft 20; Chem. Ztg. 1894, 1449; Pharm. Centralh. 1894, 649 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1894, 832 (Abbildg.). 6) Chem. Ztg. XVII. 1099. 7) ebenda 1452. 8) ebenda 1599.
9) Beschreibung der Apparate auch in Pharm. Ztg. 1894, 535 (Abbildg.).

galvanischen Ueberzug von Kupfer oder Silber, um die Zerbrechlichkeit der Gegenstände zu verringern und die Wärmeleitung zu fördern. Die Ueberzüge sollen in der Weise erzeugt werden, dass die betr. Oberfläche zunächst mit einer dünnen Collodiumschicht überzogen, diese mit salpetersaurem Silber getränkt, und dieses auf irgend eine Weise metallisch reducirt wird, sodass eine für das elektrolytische Bad geeignete leitende Fläche entsteht, auf der sich das Kupfer niederschlägt [1]).

Energie-Kühlapparat mit gleichzeitiger Innen- und Aussenkühlung. Durch diesen nach Angaben von Dr. Ferd. Evers in Düsseldorf von Ephr. Greiner in Stützerbach (Thür.) unter Patentschutz gefertigten Apparat können sowohl Flüssigkeiten, als auch Gase in sehr kurzer Zeit ganz beträchtlich gekühlt werden, indem die den Apparat durchziehenden oder durchfliessenden Stoffe gleichzeitig von innen und aussen gekühlt werden, wodurch der Effect des Apparates ein ausserordentlich grosser und der Kühlwasserverbrauch ein äusserst geringer wird. Die Handlichkeit des Apparates und der geringe Kühlwasserverbrauch machen denselben für Laboratorien ganz besonders geeignet, auch ist derselbe als Rückflusskühler sehr zu empfehlen [2]).

Einen neuen *Kühlapparat* hat J. Walter [3]) angegeben.

Die oft sehr langsame, zeitraubende Veraschung von Filtern wird beseitigt durch die Verwendung von *nitrocellulosehaltigem Filtrirpapier*. Solches aus einem Gemisch von Cellulose und Nitrocellulose hergestelltes Filtrirpapier filtrirt nach E. Cramer [4]) rascher, da die Nitrocellulose keine Neigung zum Verfilzen hat, und verascht sehr rasch. Reine Nitrocellulosefilter veraschen momentan; durch Zusatz von Cellulose zur Nitrocellulose, welches Gemisch vorzuziehen ist, lässt sich die Verbrennungszeit regeln.

A. Andrée [5]) machte auf die Unzuträglichkeiten aufmerksam, welche *unreines Filtrirpapier* selbst bei der qualitativen Analyse der Chemikalien nach dem Arzneibuche im Gefolge haben kann. Ein deutlich chloridhaltiges Filtrirpapier war beispielsweise die Ursache, dass völlig probehaltiger Calomel die Prüfung auf lösliches Chlorid nicht aushielt, und stärkehaltiges Filtrirpapier wirkt beim Alkaloïdnachweis mit Jodwasser sehr störend, wenn man anstatt der erwarteten Alkaloïdfällung eine Jodstärkereaction erhält.

Ueber die *Anwesenheit von Chemikalien in Papieren* aller Art als Rückstand von deren Darstellung berichten Irvine und Woodhead [6]). Hauptsächlich kann Schwefel in die Papiere gelangen, und zwar entweder durch Zersetzung des Natriumthiosulfats, wenn solches zum Zweck der Zerstörung des Chlorkalkes

1) Apoth. Ztg. 1894, 353. 2) Pharm. Centralh. 1894, 688 (Abbildg.). 3) Zeitschr. f. ang. Chem. 1894, 621; Pharm. Centralh. 1894, 718 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1894, 162 (Abbildg.). 4) Zeitsch. f. angew. Ch. 1894, 269. 5) Apoth. Ztg. 1894, No. 23. 6) Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 131.

im Ueberschuss zugesetzt wurde, oder durch Zersetzung von Ultramarin. Der aus Hyposulfit stammende Sulfidschwefel wird beim Befeuchten des Papieres mit Bleiacetatlösung durch die entstehende Braunfärbung nachgewiesen. Ultramarin giebt Schwefelwasserstoff nur beim Ansäuern ab. Interessant ist, dass freier oder Sulfidschwefel mit dem Leinöl der Druckerschwärze Schwefelwasserstoff abgiebt.

Eine *Pipette,* welche mit Glashahn, trichterartigem Einguss und zwei Marken versehen ist, zum *Abmessen von Brom* construirte Erchenbrecher [1]). Die Brompipette fertigt die Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau.

Zum *Schutze der Platinschalen und -tiegel* verwendet Petrzilka [2]) genau dem Boden angepasste Schutzkapseln von demselben Metall, welche so lange Verwendung finden können, bis sie durch häufiges Glühen vollständig körnig und brüchig geworden sind. Die eigentliche Platinschale beziehentlich der Tiegel, deren Boden dabei völlig sauber bleibt, werden durch die Schutzkapsel sehr geschont.

Eine von Otto N. Witt [3]) beschriebene *Laboratoriumspresse* gleicht in ihrem Aufbau im Allgemeinen einer Copirpresse. Ihr Vorzug vor älteren Formen besteht in der Anwendung von Porzellan als Material für die Pressbacken. Mit Hülfe der königl. Porzellanmanufactur ist es gelungen, compacte Porzellanklötze in ansehnlichen Dimensionen herzustellen und mit Glasur zu versehen. Damit ist ein in weitestem Maasse unangreifbares Material gewonnen, das zugleich starkem Drucke widersteht, ohne zu zerspringen. Die beiden Pressbacken berühren sich mit einer quadratischen Fläche von 155 mm Kante. An den sich berührenden Flächen sind die Klötze abgeschliffen und mit Rillen versehen, die den Abfluss der herausgepressten Flüssigkeit erleichtern. Diese sammelt sich in einer Rinne, die im Untertheil angebracht ist und fliesst, bei grösserer Menge, durch eine Schnauze ab. Die den Druck ausübende Spindel wirkt nicht direct auf den oberen Porzellanklotz, sondern greift zunächst eine eiserne mit Kautschuk gefütterte Kappe an, die das Porzellan schützt.

Ferner hat O. N. Witt [4]) ein *Rührwerk* construirt, dessen Wirkung auf einem anderen Princip beruht, als die bisher üblichen Formen. Wendet man Rührer von festem Material an, so wird bei drehender Bewegung derselben bald die ganze Flüssigkeit in Drehung versetzt, steigt bei schneller Bewegung an den Wänden des Gefässes in die Höhe und fliesst über, während ein eigentliches Durcheinanderbewegen der Flüssigkeitstheilchen nur in geringem Maasse erreicht wird. Diesem Uebelstand hilft der Verfasser in einfacher und sinnreicher Weise ab; er bringt in die Mitte der Flüssigkeit eine kleine gläserne Birne, deren nach unten gerichtetes

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 636; Pharm. Centralh. 1894, 718 (Abbildg.). 2) Zeitsch. f. angew. Chem. 1894, 255. 3) Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 1694; Pharm. Ztg. 1894, 586. 4) ebenda.

Ende offen bleibt, während sie mit dem oberen Ende an einen Glasstab angeschmolzen ist. An ihrem grössten Horizontalumfang sind vier Löcher angebracht, deren jedes den Durchmesser der unteren Oeffnung hat. Wird nun mittelst einer Turbine die Birne in schnelle Rotation versetzt, so treibt die Centrifugalkraft die in der Kugel befindliche Flüssigkeit zu den seitlichen Löchern hinaus, von unten her dringt neue Flüssigkeit nach, wird wieder hinausgeschleudert und dieses Spiel wiederholt sich dann in schneller Folge immer fort.

Max Kähler und Martini in Berlin empfehlen *Reagensglasgestelle*, um Reagirgläser jeder beliebigen Länge und Weite nach der Benutzung bequem bei Seite zu stellen. Zum Ablaufenlassen der gereinigten Reagirgläser sind die Gestelle unten mit Oeffnungen versehen [1]).

V. Gernhardt [2]) fand, dass es zur *Verhütung des Siedeverzuges* zweckmässig uud völlig ausreichend ist, in den Boden des Siedegefässes einen kurzen Stift von (rothem) Jenaer Glas einschmelzen zu lassen.

Barillé [3]) hat ein *Alarmthermometer* hergestellt, welches auf jede beliebige Temperatur, auch auf sehr niedrige, wie sie zu bakteriologischen Zwecken nöthig sind, eingestellt werden kann.

Ein neues *Thermometer für höhere Temperaturen* haben Baly und Chorley [4]) construirt; dasselbe ist von der üblichen Form, aber statt mit Quecksilber mit einer flüssigen Natriumkaliumlegirung gefüllt.

Als eine neue Erfindung auf dem Gebiete der Thermometrie ist das *Toluolthermometer* von R. A. Grosse-Ilmenau, Gebrauchsmusterschutz No. 18774, zu nennen. Die Neuerung besteht in der Anwendung des Toluols als Thermometerflüssigkeit. Der Gefrierpunct desselben liegt bedeutend tiefer als der des Quecksilbers, bei ca. —70° C.; der Siedepunct liegt bei ca. +170° C. Es hat ausserdem vor diesem den grossen Vorzug einer schwarzen Färbung, wodurch es sich selbst von weitem deutlicher erkennbar als Quecksilber von der Glasröhre abhebt. Der Ausdehnungscoëfficient des Toluols ist ein 5fach grösserer als der des Quecksilbers, d. h. bei gleicher Grösse des Flüssigkeitsbehälters und gleicher Theilung ist die Flüssigkeitssäule des Toluolthermometers 5 Mal stärker als die des Quecksilberthermometers. Da überdies das specifische Gewicht des Toluols ein sehr geringes ist, ca. 0,87, so ist die Anwendung einer grösseren Kugel möglich, was wiederum erlaubt, das Capillarrohr weiter zu machen. Ausserdem kommt infolgedessen Bruch auf dem Transporte viel seltener vor. Endlich ist das neue Thermometer billiger als das Quecksilberthermometer [5]).

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 432. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 964. 3) Journ. de Pharm. et de Ch. 1894, No. 7; Pharm. Ztg. 1894. 407 (Abbildg.). 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 470; Pharm. Centralh. 1894, 214. 5) Pharm. Ztg. 1894, 72.

C. Mirus[1]) erörtert den Werth der *Toluolthermometer* und warnt vor deren Ueberschätzung. Viel besser als das gewöhnliche Toluol eigne sich das Monojodtoluol, welches bei 204° C. siedet. Ein grosser Uebelstand liege darin, dass das Toluol schwer wasserfrei zu erhalten sei.

Ein *Vacuumverdampfapparat* für Laboratoriumszwecke wurde von Soxhlet[2]) beschrieben. Da die Vorzüge des Versiedens grösserer Flüssigkeitsmengen bei vermindertem Druck in einer grösseren Abdampfgeschwindigkeit und in der Vermeidung von Zersetzungen liegen, die empfindliche Lösungen beim Abdampfen unter Atmosphärendruck leicht erleiden, so gestattet dieser Apparat, genannte Vortheile auch für die Zwecke des Laboratoriums nutzbar zu machen.

Bei der *Destillation kleiner Mengen Flüssigkeit im Vacuum* tritt zuweilen Ueberhitzung ein, wodurch leicht ein Theil der Flüssigkeit in das Kühlrohr geschleudert wird. Um dieses zu vermeiden, füllt man nach A. Angeli[3]) das Destillirgefäss mit Glaswolle, wodurch die Flüssigkeit vertheilt wird, und erhitzt im Wasser- bez. Oelbade.

An der bekannten *Westphal'schen Waage zur Bestimmung des specifischen Gewichts* ist folgende practische Aenderung angebracht worden. Unterhalb des Lagers ist ein Häkchen angebracht, an welchem der Senkkörper aufgehängt werden soll; weiter befindet sich an der die Waage tragenden Säule ein Querarm von Buchsholz, auf welchen die Reitergewichte aufgehängt werden. Diese Vorrichtung verhindert eine Verletzung der Schneiden der Reiter und macht den Gebrauch der Reiter ausserordentlich bequem[4]).

Eine für ihre Zweckmässigkeit selbst sprechende Neuerung ist die von der Firma Georg Wenderoth in Cassel in den Handel gebrachte, auf Veranlassung von Looff[5]) von der Firma Ed. André in Cassel hergestellte *Combination einer Mohr'schen mit einer analytischen Waage*. Diese Waage, welche sich ausser ihrer Verwendung als Mohr'sche Waage zu allen feineren Wägungen für Nahrungsmittel- und Wasseranalysen sowie zur Prüfung der Richtigkeit der Gewichte nach den Gebrauchsnormalen anwenden lässt, hat die Form einer mittelgrossen chemischen Waage, ist mit Arretirung eingerichtet und hat einen aus Aluminium verfertigten Waagebalken. Bei einer Maximalbelastung von 200 g giebt dieselbe mit 2 mg einen deutlichen Ausschlag und gestattet infolge der Arretirung ein leichtes und sicheres Einstellen. Waagschalen und Senkkörper lassen sich aufs Leichteste gegen einander auswechseln.

1) Chem. Ztg. 1894, No. 19. 2) Chem. Ztg. 1894, 721; Pharm. Ztg. 1894, 621 (Abbildg.). 3) Gazz. chim. 1893; durch Pharm. Centralh. 1894, 49. 4) Pharm. Centralh. 1894, 650. 5) Pharm. Ztg. 1894, 432 u. 692 (Abbildg.)

Eine *Reitersicherung an analytischen Waagen* wurde von A. K. Markl angegeben [1]).

Wägeglasgestelle zur Aufnahme von Wägegläschen in Exsiccatorglocken bringen Max Kähler und Martini in Berlin in den Handel. Jede Gefahr des Umfallens ist dadurch vermieden. In der Mitte des Gestelles ist ein freier Raum zur Aufnahme noch anderer zu trocknender Substanzen. Dieselbe Firma empfiehlt *Untersätze für Krystallisirschalen*, Uhrgläser, Rundkolben u. s. w. [2]).

Wägeschiffchen nach Praussnitz stellen Greiner und Friedrichs in Stutzerbach her. Dieselben sollen das Abwägen geringer Substanzmengen wesentlich erleichtern. Sie werden von circa 10, 20 und 30 cc Inhalt angefertigt [3]).

Ein *Wasserbad* nach Loesner *mit verstellbarem Einsatz* fertigt die Firma Fr. Hugershoff in Leipzig. Die Construction entspricht derjenigen der Irisblende bei Mikroskopen, daher auch die Bezeichnung „Iriseinsatz". Durch Hin- und Herbewegen eines seitlichen Zapfens kann man die Oeffnung des aus Aluminium gefertigten Iriseinsatzes vergrössern oder verkleinern, und so jede gewünschte Grösse, die sich den Einsatzschalen oder -gläsern anpassen soll, erzielen [4]).

Einen *automatischen Alarmapparat für Wasserbäder* beschrieb Ch. S. S. Webster [5]). Derselbe besteht in einer vertikalen Hülse, in welcher sich eine Nadel bewegt, die am unteren Ende einen Kork trägt. Fällt nun der Wasserspiegel zu tief, so ruft die Nadel an einer bestimmten Stelle einen Stromschluss hervor, welcher eine Glocke in Bewegung setzt und gleichzeitig entweder den Gasstrom abstellt oder das Zufliessen von Wasser bewirkt.

Unter der Benennung *„Zerstörungskolben"* wird zur toxikologischen Analyse folgende von Ostwald [6]) angegebene Vorrichtung empfohlen: Der Erlenmeyer'sche Kolben, in welchem die Zerstörung organischer Substanz mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium vorgenommen werden soll, trägt an seiner oberen Hälfte eine angeschmolzene weite Abzugsröhre und daran mittelst Korkstopfens befestigt ein Glasrohr zum directen Ableiten des entweichenden Chlorgases in den Schornstein. Die Halsöffnung des Kolbens trägt luftdicht mit einem Korkstopfen befestigt das untere Ende einer stark ausgebauchten Pipette, aus welcher der Zufluss concentrirter Kaliumchloratlösung mittelst eines am oberen Ende befestigten Gummischlauches nebst Quetschhahn bewirkt werden kann. Nachdem zuerst chlorsaures Kali in Substanz zugegeben ist, kann auf diese Weise Kaliumchlorat in Lösung zugefügt werden, ohne den Kolben öffnen zu müssen.

---

1) Zeitschr. f. anal. Ch. 1894, 431; Pharm. Ztg. 1894, 536.
2) Pharm. Centralh. 1894, 432.
3) Pharm. Ztg. 1894, 230 (Abbildg.)
4) Pharm. Centralh. 1894, 649.
5) Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 205.
6) Pharm. Centralh. 1894, 333.

Für einen *Heisswassertrichter* giebt Ch. Beck[1]) eine leicht zusammenstellbare Einrichtung an.

Einen sehr empfehlenswerthen *Wärmeregler (Thermoregulator)* giebt J. Traube in seinem Buche „Physikalisch-chemische Methoden" an[2]).

Pharmaceutische Apparate.

Geräthschaften aus gehärtetem Aluminium für pharmaceutische und chirurgische Zwecke[3]). Das Aluminium kann für manche Zwecke [zu Löffeln, Pulverschiffchen, Tiegelzangen, Pflasterspateln — mit Ausnahme für Quecksilberpflaster] in der Pharmacie gute Verwendung finden, ist dagegen für einige Verwendungsarten, wie z. B. als Aluminiumblättchen und -spatel zum Auskratzen von Salben (namentlich grauer Quecksilbersalbe) nicht brauchbar.

Benzinbrenner. In seinem chemisch-pharmaceutischen Jahresberichte pro 1893 beurtheilt B. Fischer in absprechender Weise die Mittheilung von A. Schmid, welcher empfiehlt, sich mittelst Benzin und eingeblasener Luft einen Bunsenbrenner zu construiren (s. Jahresber. 1893, 223/224). — Hochstetter[4]) beweist dem gegenüber die Verwendbarkeit des Benzindampfes bezw. Gasolindampfes im Gemenge mit Luft, ja selbst des Wasserstoffes zur Speisung von Bunsenbrennern.

Einen neuen *Benzinkocher „Mignon"* bringt G. Barthel[5]) in Dresden in den Handel. Derselbe ist ohne jeden Docht und besteht aus einem mit Füllschraube versehenen Behälter und dem mit Regulirung versehenen Brennertheil, welcher durch ein bis auf den Boden des Behälters reichendes Rohr fast mit letzterem verbunden ist. Durch Anwärmung des Brennertheiles wird Benzin nach demselben gedrückt, vergast dort und strömt unter Mitreissen von Luft nach dem eigenartig construirten Brenneraufsatz, hier, nach dem Entzünden, in Form einer völlig blauen, aus vielen kleinen Flämmchen zusammengesetzten, grösseren, ringförmigen Flamme brennend. Als Hauptvortheile des Benzinkochers nennt der Verfertiger ruhiges, fast geräuschloses Brennen, bedeutende Heizwirkung und ausgezeichnete Regulirung. 1 Liter Wasser von 15° C. soll damit in einem gewöhnlichen emaillirten Kochtopf in 6—7 Minuten zum Kochen gebracht werden können. Durch Aufsatz eines besonderen Brennrohres ist der Benzinkocher auch als Bunsenbrenner zu benutzen.

Petroleum-Schnell-Koch- und Heiz-Apparat „Primus" von Franke[6]).

Bougiepresse für den Recepturgebrauch; D. R.-G.-M. No. 20349 für Apotheker M. Kummer in Freiburg i. B.[7]).

---

1) Chem. News; durch Pharm. Centralh. 1894, 649 (Abbildg.).
2) durch Pharm. Centralh. 1894, 125 (Abbildg.). 3) Pharm. Centralh. 1894, 452. 4) Pharm. Ztg. 1894, 72. 5) Pharm. Centralh. 1894, 317 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1894, 471 (Abbildg.). 6) Pharm. Post 1894, 97. 7) Apoth. Ztg. 1894, 43 (Abbildg.)

Ueber *Standrohren mit Wasserfüllung für Dampfapparate* haben Becker und Ullmann in Berlin auch solche mit *Quecksilberfüllung* (D. R. G. M. No. 18720) construirt[1]).

Sicherheitsrohre mit Quecksilberfüllung an den Dampfapparaten hat G. Christ in Berlin in der Art construirt, dass bei einem Herausschleudern des Quecksilbers aus dem Sicherheitsrohr in den Sammelbehälter in letzterem nicht mehr Quecksilber und Dampf gemeinsam gelangen, sondern dass nur das Quecksilber allein in das Sammelgefäss geworfen wird und der Dampf vorher für sich entweicht. Hierdurch ist das Mitreissen des zerstäubten Quecksilbers vermieden. Die Dampfapparate arbeiten in den meisten Fällen mit einem Ueberdruck von nur 1/4 Atm., entsprechend einer Wassersäule von 2 1/2 m resp. einer Quecksilbersäule von 190 mm, in seltenstem Falle mit 1/2 Atm. Ueberdruck, entsprechend von 5 m Wassersäule resp. 380 mm Quecksilbersäule. In den Fällen, wo die Localitäten die Anbringung der hohen Sicherheitsrohre mit Wasserfüllung nicht gestatten, dürfte daher, wenn obige beide erwähnten Uebelstände vermieden werden, der von Sicherheitsrohren mit Quecksilberfüllung nichts im Wege stehen[2]).

Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin haben auf Veranlassung von Liebreich[3]) eine *kleine handliche Eismaschine* construirt, vermittelst welcher man in etwa 15 Minuten ungefähr 500 g reines keimfreies Eis aus destillirtem Wasser herstellen kann.

Einige neue *elektro-pharmaceutische Apparate* hat G. Oppermann[4]) hergestellt. Derselbe beschreibt eingehend das zum Betrieb dienende *neue galvanische Element* und die zunächst in den Handel gebrachten Apparate *(Rührapparat und Pflasterstreichspatel)*; dieselben sind von Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin zu beziehen.

Um den Aerzten das *Anbringen von Repetitionsvermerken auf den Signaturen* zu erleichtern, hat Welcker[5]) in Bruchsal eine Neuerung vorgeschlagen; dieselbe wurde von G. Wenderoth in Cassel bereits durchgeführt.

Zur *Herstellung und Behandlung von Papierschildern auf Standgefässen* giebt F. Weber[6]) folgende Anleitung: Die aus gut geleimtem glatten weissen Kanzleipapier (am geeignetsten mit der Blockschrift des Pospisil'schen Apparates) hergestellten Schilder sind, nachdem sie gut getrocknet, mit 10 %igem Kleister, welcher 1 % Sublimat enthält, aufzukleben und trocknen zu lassen. Hierauf werden die Schilder mit 1 % Sublimat enthaltendem Collodium mit Hülfe eines Haarpinsels einmal bestrichen, und

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 441 (Abbildg.). 2) Apoth. Ztg. 1894, 505.
3) Pharm. Ztg. 1894, 408 u. 612 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1894, 437.
4) Apoth. Ztg. 1894, 503; Pharm. Ztg. 1894, 336 u. 471 (Abbildg.)
5) Pharm. Ztg. 1894, 613 (Abbildg.). 6) Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1894, No. 4.

nach abermaligem Trocknen mit 10 %iger Lösung von Copal in Schwefelkohlenstoff, welcher 1 % Sublimat enthält, mittelst eines Haarpinsels einmal bestrichen. Die Verwendung von Sublimat soll das Ansiedeln von Schimmelpilzen an feuchten Standorten verhindern.

Zum *Abziehen von Flüssigkeiten* aus Fässern bringt J. E. Schöne in Dresden zwei Vorrichtungen in den Handel, welche sich wohl als praktisch erweisen dürften. 1. Einen selbstthätigen Fasshahn, der sich öffnet, sobald man das Gefäss oder die Flasche dagegen drückt, und sich schliesst, sobald man diese wieder wegnimmt, und 2. einen Luftzuführer „Gambrinus", der in den Spund gebohrt wird und nur Luft eintreten lässt, wenn der Fasshahn geöffnet ist. Es geht daher keine Kohlensäure etc. verloren [1]).

Als eine brauchbare *Filtrirmasse für trübe Flüssigkeiten* empfiehlt Lucas [2]) eine Mischung von 1 Asbest, 10 Kaolin und 1 Papiermasse (aufgeweichte Filtrirpapierschnitzel), mit welcher die zu klärende Flüssigkeit geschüttelt wird, worauf man filtrirt.

Eine höchst elegante zeitgemässe Neuerung sind die nahtlosen *Medicingläser mit eingeblasener Aufschrift,* welche die Glashüttenwerke von Aug. Leonhardi in Schwepnitz in Sachsen in den Handel bringen und sich unter D. R.-G.-M. 30654 haben schützen lassen [3]).

Strohschein'sche Gläser sind geblasene, kleine verschiedenfarbige Kölbchen zum Aufbewahren der Lösungen von Atropin, Eserin, Homatropin, Cocaïn; der Verschluss wird durch ein Tropfgläschen gebildet, das am oberen Ende einen kleinen Gummiballon trägt. Vor jeder Benutzung werden die Lösungen sterilisirt, indem man sie 5 Minuten kochen lässt; dazu müssen die Gummihütchen abgenommen, das Tropfgläschen umgekehrt und jedesmal 10 Tropfen destillirten Wassers zugegeben werden, um das verdampfende Wasser zu ersetzen. Solche Kölbchen sind zu haben bei Würsdörfer in Zürich, Zähringer Strasse [4]).

In Amerika hat das Bestreben, Verwechslungen durch Einführung besonders gestalteter *Giftflaschen* vorzubeugen, zu der Absonderlichkeit geführt, diesen Flaschen die Gestalt eines Todtenkopfes zu geben [5]).

Als *Verschlussvorrichtung für Flaschen* an Stelle der Verwendung von kostspieligen Druckflaschen und andererseits der durch einen Gummiring gedichteten Flaschen, die meistens sehr unsicher wirken, da der Gummi vielfach von den in der Flasche befindlichen Stoffen aufgelöst wird, bedient sich Maull [6]) eines von ihm construirten Verschlusses. Derselbe passt auf alle ge-

1) Pharm. Centralh. 1894, 73. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 376. 3) Pharm. Ztg. 1894, 841. 4) durch Pharm. Centralh. 1894, 375. 5) Pharm. Ztg. 1894, 690. 6) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 395; Pharm. Ztg. 1894, 536 (Abbildg.)

bräuchlichen Flaschengrössen mit Korkstopfen, mit flachen und hohen Glasstopfen. Mit Vortheil ist er beim Schütteln in dem vom Verf. beschriebenen Schüttelwerk zu benutzen.

Ein *Taschen-Tropffläschchen*, welches sich als Mückenglas, für Parfümerien, sowie zu den verschiedensten Zwecken für Aerzte eignet, bringt die Firma Schwarzlose's Söhne in Berlin in den Handel. Ein zu einer kurzen Spitze mit ganz feiner Oeffnung ausgezogenes kurzes Stückchen Glasrohr wird von dem weiten Ende mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, eine Gummikappe darüber gezogen und das Ganze in eine Aluminiumbüchse gesteckt, deren Boden ein Loch hat, so dass man dort mit dem Finger auf die Gummikappe drücken kann, um zu bewirken, dass bei abwärts geneigtem Glasrohr die Flüssigkeit abtropft. Während man die Vorrichtung in der Tasche trägt, schliesst ein Deckel das Ganze [1]).

Messflasche. D. R.-P. 76488 für Richard Katzenstein in Kassel. Der in dem Verschluss einer Flasche verschiebbare Schenkel einer Heberöhre ist mit einer Theilung versehen und lässt sich unter Zuhülfenahme einer an dem Verschluss befestigten Marke derart einstellen, dass jeweils nur eine bestimmte Flüssigkeitsmenge abgesogen oder mittelst einer Gummibirne herausgedrückt werden kann [2]).

Zur *Beseitigung des Geruchs von Kästen,* welche bisher für eine andere Waare in Gebrauch waren, als nunmehr beabsichtigt ist, empfiehlt C. Fromm [3]), dieselben einige Male mit einer Schellacklösung auszupinseln. Ein solcher Anstrich ist auch für neue Kästen sehr zu empfehlen. Der Lack wird folgendermaassen hergestellt: Auf 1 kg Schellack wird 1 kg 95 %ig. Spiritus gegossen und die verstöpselte Flasche öfter umgelegt, bis alles gelöst ist, dann werden 50 g Borsäure und 50 g Ricinusöl zugefügt. Beim Gebrauch verwendet man den Lack erst mit 1 bis 2 Th. Spiritus verdünnt zu mehreren Anstrichen; zuletzt wird noch ein Anstrich mit dem unverdünnten Lack gemacht. Auch zum Anstreichen von Blechbüchsen eignet sich der Lack; die Büchsen werden zweimal mit Leinöl gestrichen, und wenn dasselbe getrocknet ist, der Lack aufgestrichen.

Ein noch einfacheres Mittel soll darin bestehen, dass man in die geruchlos zu machenden Kästen Weingeist giesst. Diesen schwenkt man gehörig herum, damit alle Wände befeuchtet werden, entfernt einen etwaigen Ueberschuss und entzündet den Weingeist. Sobald die Flamme leuchtend wird, löscht man dieselbe durch Bedecken mit einem Brettchen. Der Acetylengeruch verschwindet ungemein rasch. Auch in dem Falle, dass Kräuter in einem Kasten schimmelig geworden sind, wird diesem Verfahren vor dem Dörren der Kasten in Sonne oder Trockenschrank

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 680. 2) Pharm. Ztg. 1894, 673.
3 Apoth. Ztg. 1894, 576.

der Vorzug gegeben, da hierbei ein Werfen der Holztheile nicht zu fürchten ist [1]).

Ein *Sitzring für Infundirbüchsen* (D. R.-P. No. 75250 für E. A. Lentz in Berlin) bezweckt, das Einlöthen von Röhrchen bei Infundirkesseln zu umgehen. Der den besonderen Dampfraum tragende Sitzring wird demgemäss mit einer Bohrung versehen, die mit der Kesselwand zusammenfällt und die Stelle der erwähnten Röhrchen vertritt [2]).

Einen *neuen Kolirapparat* hat Seyd [3]) erfunden. Die Vorrichtung ist geeignet, das Koliren überflüssig zu machen bis auf ganz einzelne Fälle, wie dickschleimige Flüssigkeiten, als da sind; Maceratio Althaeae, Decoct. rad. Colomb. und Emulsionen. Das Filtriren geschieht durch ein winziges Wattefragment in der Weise, dass dasselbe leicht auseinander gezogen in einem Trichter von Glas oder emaillirtem Eisen mittelst eines perforirten hohlen Porzellankonus in seiner Lage festgehalten wird. Die Watte, lose, ohne gleichmässige Beschwerung in den Trichter eingelegt, würde leicht in das Rohr ein- und durchschlüpfen, dieses wird mit Erfolg durch den Porzellaneinsatz, welcher oberhalb der Watte aufzusetzen ist, verhindert und das Filtriren geht sauber und leicht durch jedesmal neue Faser von Statten. Verfasser hat ein solches System von 6 Trichtern in zweckmässiger Weise so angeordnet, dass das Ganze einen nur geringen Raum zur Aufstellung beansprucht und da es sich horizontal um eine Axe dreht, in einer Ecke placirt werden kann. Aus 50,0 g Bruns'scher Watte lassen sich leicht etwa 3000 Kolatorien machen. Den Handgriff des richtigen Einsetzens, sowie die Stärke des Wattetäfelchens hat man bei geringer Uebung bald weg. Statt des früheren unsauberen Auspressens wäscht man den Rückstand mit Aq. dest. in die unterstehende graduirte Mensur nach, was entschieden vorzuziehen ist.

Für das Seyd'sche Kolatorium ist eine sehr billige *Ersatzkolirvorrichtung* aufgetaucht. Sie besteht in einem Korkstopfen mit konischen Einkerbungen nach seiner Spitze zu, welchen man, mit wenig Watte umhüllt, in den Boden des Trichters legt. Wie ein Versuch zeigt, hindert diese einfache Vorrichtung sehr gut das Hineinrutschen der Watte in den Trichterhals und gestattet zugleich einen schnellen Hindurchtritt der Flüssigkeit durch die Watteschicht. Ein Ersatz des Seyd'schen Kolatorium dürfte sie jedoch nicht zu nennen sein [4]).

Korkpresse von Peters und Rost-Charlottenburg. Der zu pressende Kork kommt zwischen zwei Räder. Das eine davon ist unbeweglich und durch zwei Streben auf einer Platte befestigt. Das andere, das nur ungefähr zur Hälfte ausgebildet ist, lässt sich durch eine Handhabe excentrisch zum ersten bewegen. Beide

1) Int. pharm. Gen. Anz.; durch Pharm. Centralh. 1894, 665.
2) Pharm. Ztg. 1894, 486. 3) Pharm. Ztg. 1894, 407 u. 535 (Abbildg.).
4) Pharm. Ztg. 1894, 692.

Räder sind mit Riefen versehen. Beim Gebrauche dreht man zunächst das bewegliche Rad so herum, dass die Handhabe ungefähr senkrecht nach oben steht, schiebt dann den weich zu machenden Kork zwischen die beiden Räder, und dreht das bewegliche Rad zurück. Der Kork wird dadurch gerollt und wegen der Excentricität der beiden Räder gleichzeitig gepresst. Sollte es nöthig sein, so wird das Hin- und Zurückdrehen des beweglichen Rades mehrmals wiederholt [1]).

Die *Patentkorkmaschine* von Golien & Böttger in Stettin ermöglicht durch die Verstellbarkeit ihres Hebels nicht allein, Flaschen jeder beliebigen Grösse damit zu korken, sondern auch das grössere oder geringere Hineindrücken des Stopfens zu regeln [2]).

Messlöffel und Messcylinder für Saccharin. Die Saccharinfabrik von Fahlberg, List & Co. in Salbke-Westerhüsen a. E. bringt zum Abmessen des Saccharins in trockener Form Portionirmässchen an langen Stielen in den Handel. Dieselben ermöglichen ein bequemes Herausnehmen des Saccharins aus dem Glase und fassen abgestrichen genau 1 oder 2 g der verschiedenen Sorten Saccharin. Ferner liefert dieselbe Fabrik zum Abmessen von Lösungen Messcylinder von Glas mit graduirter Scala bis 150 cc zum Preise von 1 Mk. 50 Pf.

Die *Kleinmotoren im Dienste der chemischen, pharmaceutischen und physikalischen Laboratorien;* von Gustav Christ [3]) in Berlin.

Pastillenausstecher. D. R.-P. No. 75285 für Fritz Lux und Max Spickenreuther in Nürnberg. Dieser Pastillenausstecher besteht aus einer Anzahl in regelmässigen Abständen aneinandergelötheter Hülsen. In diesen angeordnete Stempel, welche an einer durch Federn hochgehaltenen Platte sitzen, bewirken das Ausstossen der Pastillen. Innerhalb der Zwischenräume zwischen den Hülsen bewirken entsprechend gestaltete Stempel, welche an einer zweiten, ebenfalls durch Federn hochgehaltenen Platte sitzen, das Ausstossen der Abfälle [4]).

Die Firma Schantz & Junghans in Wien bringt *Pillenmaschinen* auf solid gearbeiteten, mit zwei Schubladen versehenen polirten Kästen mit zwei Einlagen aus vernickeltem Eisen und aus Celluloïd in den Handel, bei welchen die Ausrollfläche zur Erleichterung des Reinigens mit einer Glasplatte bekleidet ist. Die ausgerollten Pillen fallen am Vordertheil der Maschine über eine schiefe Fläche in die oberste Schublade, von wo sie auf die Ausrollplatte gebracht und hier rollirt werden. Durch Zurückschieben der Platte fallen die Pillen in die zweite Schublade, in welcher sie conspergirt werden. — Dieselbe Firma brachte *Medicinglasauslaufständer* für 100 bis 200 Gläser zum Drehen ein-

1) Pharm. Ztg. 1894, 881 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1894, 407. 3) Pharm. Ztg. 1894, 890 (mit Beschreibung und zahlreichen Abbildungen der von G. Christ construirten einschlägigen Apparate). 4) Pharm. Ztg. 1894, 486.

gerichtet, sowie patentirte aichfähige *Präcisionswaagen aus Aluminium*, ferner *Receptbeschwerer* aus Metall mit Aufschriften „Bezahlt", „Gefäss gebr.", „Hälfte", „Doppelt" u. s. w. und andere Hülfsmittel für Receptur und Defectur in der Aprilsitzung des Allg. Oesterr. Ap.-V. zur Anschauung. In derselben Sitzung wurde eine *Tubenfüllmaschine* demonstrirt, welche gegenüber den bisher construirten den Vortheil haben soll, dass der Cylinder behufs bequemerer Füllung aus der liegenden Stellung durch Lüften eines Bolzens in aufrechte Stellung gebracht werden kann [1]).

Um das *Hineinblasen beim Oeffnen der Pulverkapseln zu verhüten*, wurden verschiedene Vorschläge gemacht. Die Ruhl'schen *Pulverkapseln* (D. R. P. 68457) besitzen die übliche Form, nur ist in der Mitte der gefalteten Fläche durch Pressung eine Rille angebracht, die das Anhaften der beiden Kapselränder verhindert und bei einem vom oberen Rande ausgeübten seitlichen Drucke das gewünschte Auseinanderklaffen der Kapseln bewirkt. Erforderlich ist dabei die Verwendung eines guten starken Papiers [2]).

Die Kühn'schen *Reform-Pulverkapseln* besitzen eine Falte auf der inneren Seite der Kapsel, wodurch jedoch das äussere Ansehen der geschlossenen Kapsel gegenüber den früheren nicht beeinträchtigt wird. Die Handhabung wird einfach durch einen leichten Druck des Zeigefingers der linken Hand und Zug an der mittleren Falte mit der rechten Hand bewirkt. Dabei soll ein ebenso schnelles Arbeiten wie mit den gewöhnlichen Kapseln möglich sein, da zwecks Einfüllens der Pulver stets die ganze Anzahl der Kapseln, je nachdem 8, 10 oder 12 Stück zusammen in die Hand genommen werden kann. Ausserdem aber sollen diese Kapseln auch insofern bequem für das Publikum sein, als bei Entnahme des Pulvers, nach Aufklappen der beiden Verschlusstheile, durch Anfassen der mittleren Falte das Pulver leicht ohne ein Verschütten, wie dies bei den bisherigen Kapseln häufig der Fall ist, in einem darunter gehaltenen Löffel u. s. w. entleert werden kann. Diese zum Patent angemeldeten Kapseln sind zu je 6, 8, 10 oder 12 Stück abgezählt verpackt, wodurch der Zeitaufwand beim Abzählen in Wegfall kommen soll [3]).

Ein anderer Vorschlag geht dahin, beim erstmaligen Umlegen des Papieres dasselbe nicht zu brechen, so dass dieser Rand der Kapsel keine scharfe Kante bildet, sondern abgerundet ist [4]).

Weiter sind zu nennen die der Firma E. Dieterich in Helfenberg durch Gebrauchsmuster geschützten *Pulverkapseln mit gewölbten Flächen*, welche das Hineinblasen sicherlich ganz überflüssig machen und zudem, wenn sie zusammengefaltet sind, keinerlei Abnormitäten gegenüber gewöhnlichen Kapseln aufweisen [5]).

1) Pharm. Ztg. 1894, 326. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 143. 3) Pharm. Ztg. 1894, 162. 4) Südd. Apoth. Ztg.; durch Pharm. Centralh. 1894, 298. 5) Pharm. Ztg. 1894, 692.

Pulverkapsel-Bläser, ein Apparat zum Aufblasen von Pulverkapseln, kleinen Beuteln etc. wird von der Firma Georg Wenderoth in Kassel in den Handel gebracht. Diese von M. Fritsche angegebene Vorrichtung besteht aus einem auf einem Fuss befestigten Rohre, das an einem Ende lippenartig geformt, am anderen mit einem Gummiball versehen ist. Während man die aufzublasende Kapsel vor die Mündung der Röhre hält, drückt man gleichzeitig rasch auf den Gummiball, wodurch die Kapsel aufgeblasen wird [1]).

Fr. Ditzler [2]) hat im Receptirtisch einen *Trommel-Blasebalg* mit eiserner Tretvorrichtung anbringen lassen. Der Blasebalg steht in Verbindung mit einem bis an die Tischplatte konischen und oberhalb derselben gleich weiten, gebogenen Rohre. Beim Gebrauche werden die Pulverkapseln vor die Rohrmündung gehalten und Luft mittelst der Tretvorrichtung des Blasebalges eingeblasen, wobei die Kapseln sich schneller und besser öffnen, als beim Aufblasen mittelst des Mundes.

Methoden zum Oeffnen von Pulverkapseln ohne besondere Hülfsmittel wurden beschrieben und durch Abbildungen erläutert von E. Wild [3]), sowie von E. Uellenberg [4]); Kley [5]) empfiehlt folgendes einfache Verfahren: Man hält die nur am unteren Ende gefaltete Kapsel wie üblich zwischen den Fingern der einen Hand. Mit der Spitze des Zeigefingers der anderen Hand erfasst man den vorderen Rand der Kapselöffnung, welcher sich sofort bei dieser Berührung soweit vom hinteren Rande abhebt, dass man ihn nunmehr mit Hülfe des Daumens nach vorne ziehen kann. Man thut dies, während man gleichzeitig mit den die Kapsel haltenden Fingern einen leichten Druck auf die Längskanten ausübt.

C. Thimme [6]) macht folgende Methode bekannt: Man nehme die Kapsel in die linke Hand, — wobei es gleichgültig ist, ob der Falz nach links oder rechts zu liegen kommt, ein Jeder mache es nach seiner Gewohnheit — dann ziehe man mit dem Zeigefinger der rechten Hand unter Zuhülfenahme des Daumens die vordere Schicht von der hinteren und öffne die ganze Kapsel, indem man mit Zeigefinger und Daumen der Linken auf die Seitenkanten gelinde drückend von unten nach oben fährt. Dann erst knicke man die so geöffnete Kapsel um ein Drittel um. Durch gleichzeitigen Druck auf die beiden Schenkel über dem Schnittpunct trennen sich die Papierlagen leicht von einander und man kann das Pulver ungehindert hineinführen, ebenso den längeren Schenkel in den kürzeren, ohne die Kapsel umdrehen zu müssen.

K. M. [7]) empfiehlt in folgender Weise zu verfahren: Die

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 408 (Abbildg.). 2) Pharm. Centralh. 1894, 847. 3) Pharm. Ztg. 1894, 568. 4) ebendort 629. 5) ebendort 629. 6) Pharm. Ztg. 1894, 776. 7) Pharm. Ztg. 1894, 809.

unten umgebogene Kapsel hält man in der bekannten Weise mit der linken Hand fest. Unterdess drücken Daumen und Mittelfinger der Rechten das andere Ende der Kapsel beiderseits (die obere und untere Fläche) fest zusammen. Die beiden Finger werden nun, die Kapsel zwischen sich reibend, ein Mal leicht zu einander verschoben, der Daumen nach links, der Mittelfinger nach rechts. Hierdurch entsteht eine Oeffnung von der Gestalt eines gestreckten Fragezeichens, in welche das Schiffchen mit dem darauf befindlichen Pulver mühelos eingeführt werden kann.

Technau [1]) ist zu dem Resultat gelangt, dass die zuletzt empfohlene Methode mit folgender Ergänzung „die einzig richtige und durchaus praktische sei“. Derselbe schreibt: „Wenn man mit Daumen und Zeigefinger der rechten Hand die beiden Seiten der Kapsel aneinander vorbeigeschoben hat, dann drücke man ganz nahe der einfachen Längskante eine kleine Falte ins Papier. Durch gelinden Druck auf beide Längskanten springt darauf die Kapsel weit auf und bietet Raum zum Einführen des Pulverschiffchens. Auf diese Weise macht man sich ex tempore Ruhl'sche Falzkapseln nur mit dem Unterschiede, dass die Falte nicht in der Mitte, sondern am Rande sich befindet. Die Schwierigkeit des Oeffnens ohne solchen Kniff liegt einzig und allein an der zu scharfen Kante der Maschinenfalzkapseln“.

Vorrichtung zum schnellen Abwägen von gleich schweren Pulvern. D. R.-R. 77671 für N. Baum und H. Ollertz in Duisburg. Der ausserordentlich lange Balken einer Waage mit sehr niedrigem Stativ von einer für chemisch-analytische Zwecke gebräuchlichen Construction ist auf der einen Seite in zehn gleiche Theile getheilt und trägt an jedem Theilstrich ein Schiffchen zur Aufnahme der abzuwägenden Pulver. Der andere Schenkel des Waagebalkens, auf welchem sich ein Laufgewicht verschieben lässt, ist so getheilt, dass das Laufgewicht bei fortschreitendem Anwachsen der Zahl der belasteten Waagschalen derartig eingestellt werden kann, dass dessen statisches Moment gleich der Summe der statischen Momente der zu wägenden Gewichtsmengen ist [2]).

Vertheiler für pulverförmige Körper. D. R.-P. 74554 für Th. P. Stowell in Rochester U. S. A. Die das Pulver enthaltende Blechbüchse wird in einen Trichter eingesetzt und durch ein übergelegtes Gummiband mit dem Trichter luftdicht verbunden. Der Trichter enthält ein Rührwerk, welches von Aussen durch eine Kurbel bewegt wird, und dessen senkrechte Achse eine durchlochte Scheibe trägt, welche zwischen zwei gelochten Böden des Trichters läuft und bei jeder Umdrehung eine gewisse Menge Pulver abtheilt und ausstreut [3]).

Eine *Salbenreibmaschine,* bei welcher der Antrieb von unten erfolgt und infolge dessen alle das Operiren im Mörser hindernden

1) Pharm. Ztg. 1894, 881. 2) Apoth. Ztg. 1894, 472 (Abbildg.)
3) Pharm. Ztg. 1894, 891.

Maschinentheile in Wegfall kommen, fabricirt G. J. Mürrle in Pforzheim [1]).

Dieselbe Firma bringt eine *Salbenreibmaschine für Handbetrieb* in den Handel. Die unter Gebrauchsmusterschutz stehende Maschine, welche auf jedem Tische festgeschraubt werden kann, ist nach demselben Princip construirt, wie die im Grossbetrieb zur Anwendung gelangenden Salbenreibmaschinen. Dabei ist sie aber aufs Aeusserste vereinfacht. Alle Theile des Reibwerkes hängen am Querarm fest und können mit einem Griff aus der Schale entfernt werden, wodurch die Entleerung und Reinigung nicht mehr Umstände macht als bei einer gewöhnlichen Reibschale [2]).

Sieb mit wellenförmiger Bespannung. (D. R.-P. 76303 für Friedrich Schlee in Halle a. S.) Das Siebtuch ist nur in der freiliegenden Siebfläche wellenförmig gestaltet, am Rahmen dagegen liegt es glatt auf, ohne Wellen zu bilden. Beim Vorwärtsbewegen des Siebgurtes wird so das Siebtuch fortwährend wellenartig bewegt. Es soll auf diese Weise ein fortwährendes Abklopfen und Reinigen der Gaze erzielt werden [3]).

Ein neues *Universal-Patentsieb* bringt Curt Worbs in Görlitz in den Handel. Dasselbe erscheint sehr praktisch, weil der Siebboden auswechselbar ist, und man daher zu sämmtlichen Arbeiten nur ein Sieb und die entsprechenden Einlagen nöthig hat. Das Sieb wird aus emaillirtem Stahlblech oder aus Aluminium geliefert, die tellerförmigen Einlagen aus Seidengaze, verzinntem Draht oder Phosphorbronze nach den vorgeschriebenen Maschenweiten gearbeitet. Ein Hauptvorzug besteht in der grossen Sauberkeit des Siebes, welches sich leicht und gründlich reinigen lässt. Durch die vorhandene luftdichte Gummidichtung wird das Eindringen des Arbeitsmaterials in die Randeinfassung vermieden, der Verschluss ist ebenso einfach als sinnreich [4]).

Universal-Handsieb von Eduard Kressner in Görlitz. Drei Handgriffe genügen, um den scheibenförmigen Siebboden herauszunehmen und einen anderen einzusetzen. Die Verbindung zwischen Siebboden und Siebmantel ist sofort eine äusserst feste, das Siebtuch straff gespannt. Eine Entspannung des Siebtuches kann nicht eintreten, da der Siebmantel infolge seiner eigenartigen Construction eine etwa nothwendige Nachspannung selbstthätig bewirkt. Die Vortheile des Kressner'schen „Universal-Handsiebes" sind augenscheinlich. Man braucht nur einen Siebmantel und beliebig viele Einlagen, um alle Species und Pulver sieben zu können. Die Reinigung ist eine leichte, da das Sieb schnell in die einzelnen Theile zerlegt werden kann, und nirgends Raum zum Festsetzen von Fremdkörpern gelassen ist. Die „Universal-Handsiebe" für pharmaceutische Zwecke werden aus säurefest emaill. Stahlblech geliefert, die Einlagen nach den Vorschriften

1) Pharm. Ztg. 1894, 198 (Abbildg.). 2) Pharm. Centralh. 1894, 525; Pharm. Ztg. 1894, 604 (Abbildg.). 3) Pharm. Ztg. 1894, 618. 4) Pharm. Ztg. 1894, 612.

des Arzneibuches und zwar sind Nummern 1—3 aus verzinntem Draht und von 4—6 aus doppelt gezwirnter, bester Seidengaze gefertigt [1]).

Zur *Controle der Maschenweite von Sieben* bringt die Firma Klönne & Müller in Berlin (Luisenstr. 49) eine Lupe in den Handel, welche nach Art der bekannten zusammenlegbaren Fadenzähler construirt ist und zwei Einsätze zur Begrenzung des Gesichtsfeldes besitzt [2]).

Bei dem *Filtrirtrichter* der Firma von Poncet Glashüttenwerke wird ein äusserst rasches Filtriren dadurch herbeigeführt und ermöglicht, dass grad- und krummlinig verlaufende, konisch in das Innere vorspringende Rippen ein Anliegen des Filtrirpapieres an die Trichterwand verhüten und somit der hindurchtretenden Flüssigkeit beständig ungehinderten Abfluss gewähren. Da das Papier nur in den Rückenlinien der Rippen aufliegt, so ist es begreiflich, dass ein Trichter dieser Construction seinen Zweck unvergleichlich besser erfüllt, als ein solcher mit eingeätzten Ablaufkanälen [3]).

Ein der Firma Hofstetter & Kunst [4]) in Höhr bei Coblenz gesetzlich geschützter *Trichter zur Darstellung von Jodtinctur* besteht aus einem gewöhnlichen Glastrichter, welcher oben in seinem rohrförmigen Ansatz einen mit seitlichen Rinnen versehenen Glaspfropfen enthält. Ueber diesen wird in den Trichter eine Schicht Glaswolle oder Baumwolle gelegt, festgedrückt und das abgewogene Quantum Jod auf diese geschüttet, wobei die Wolle ein Hindurchfallen von Jodtheilchen durch den Propfen verhindert. Der Trichter wird nun auf eine Flasche gesetzt und mit der vorgeschriebenen, abgewogenen Menge Spiritus übergossen, wobei dieses Quantum nach und nach in der Weise aufgegeben wird, dass der Trichter erst nach dem jeweilig vollständigen Ablaufen der concentrirten Jodlösung von Neuem wieder aufgefüllt wird. Ist die ganze vorschriftsmässige Menge Spiritus auf diese Weise durch den Trichter gegangen, so ist alles Jod aufgelöst und genügt ein Schütteln der Flasche, um die Tinctur fertig zu stellen.

Ein *Trichterhalter* von Baums & Co. besteht aus einer nach Art eines Kronleuchters in drei Arme sich gabelnden Glasröhre, auf deren Arme je ein Trichter aufgesetzt werden kann, so dass sich eine auf mehrere Filter vertheilte Flüssigkeit in ein einziges Gefäss filtriren lässt. Man ist bei der Construction dieser Vorrichtung von der Erwägung ausgegangen, dass schlecht filtrirende Stoffe, für die man gern mehrere Filter auf einmal aufsetzt, wie Oele und Sirupe, häufig derart beschaffen sind, dass die damit in Berührung gebrachten Gefässe schwer zu reinigen sind, ein Umstand, der häufig davon abhält, mehrere Filter gleichzeitig auf

1) Apoth. Ztg. 1894, 935. 2) Pharm. Centralh. 1894, 361, Pharm. Ztg. 1894, 768 (Abbildg.). 3) Pharm. Ztg. 1894, 406 (Abbildg.). 4) Pharm. Ztg. 1894, 471.

ebenso vielen Flaschen in Thätigkeit zu setzen. Ein vom Verbindungspuncte der drei Arme ausgehendes viertes Röhrchen verschafft der Luft freien Abzug, kann aber auch, wenn alle Theile des Apparates luftdicht schliessen, mit einer Luftpumpe behufs grösserer Beschleunigung der Filtration in Verbindung gesetzt werden [1]).

Ein von Tschanter in Tarnowitz construirter *Schnelldispensirapparat* (Gebrauchsmusterschutz 22453) wurde in der Sitzung der Oesterr. Pharm. Ges., Sect. III, am 24. Februar demonstrirt. Derselbe besteht aus einem Glasrohr mit Scala. Dieses Glasrohr hat am oberen Ende eine Metallfassung und an dieser einen Kranz zum Halten, sowie einen Metallstab, welcher als Führung für den Holzstempel dient, der das Glas in seiner ganzen Länge ausfüllt. Dieser Stempel ist mit dem Metallstabe vermittelst eines Ringelchens seitlich und mittelst eines Gummibandes am oberen Ende in Verbindung, so dass das Gummiband den Stempel so weit nach oben zieht, als es eine am Metallstab angebrachte verstellbare Klammer gestattet. Zum Gebrauch soll das offene Ende des Glasrohres in das zu dispensirende Pulver getaucht werden. Es füllt sich dabei bis zum Stempel und kann sodann durch einen leichten Druck auf letzteren in die Papierkapsel entleert werden. Man soll auf diese Weise in 10 Minuten 100 Pulver dosiren können und mit Hülfe einer beigegebenen Tabelle über das specifische Gewicht der einzelnen Pulver soll sich das absolute Gewicht jeder beliebigen Pulverart leicht bestimmen lassen [2]).

Eine von C. Maull [3]) angegebene *Schüttelmaschine*, welche auf den Tisch geschraubt werden kann und durch eine Wasserturbine (z. B. Rabe'sche Turbine) getrieben wird, bringt z. B. 100 cc Benzol und 100 cc Wasser in 2 Minuten zur völligen Emulsion. Die Maschine wird von Max Kähler & Martini in Berlin W. geliefert.

Kalt-Trockenapparate von Karl Fr. Töllner [4]).

Tropfensammler aus Celluloid hat Fr. Seyd [5]) in Berlin SO. in den Handel gebracht.

Eine sub 72774 Martin Overlach in Greiz patentirte *Tropfvorrichtung* besteht in einer den Flaschenhals umschliessenden backenförmigen Kappe, welche mit Hülfe eines federnden Ringes aufgesetzt werden kann und welche in ihrer Wandung eine kleine Oeffnung zum Auströpfeln der Flüssigkeit besitzt. Eine Abänderung dieses Apparates ist für Flaschen mit Tropfschnauze berechnet. So lange aber der Apparat nicht beim Zurücklaufen der Flüssigkeit nach dem Tröpfeln das Herablaufen am Flaschenhals völlig verhindert, dürfte derselbe für die Praxis

1) Pharm. Ztg. 1894, 767 (Abbildg.). 2) Pharm. Post 1894; Pharm. Ztg. 1894, 198 u. 229; Apoth. Ztg. 1894, 200 u. 278 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1894, No. 35 u. S. 536. 3) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 395; Pharm. Ztg. 1894, 536 (Abbildg.) 4) Apoth. Ztg. 1894, 71 (Abbildg.). 5) Pharm. Ztg. 1894, 734.

zu umständlich und zu kostspielig im Vergleich zu seinem Nutzen sein [1]).

Zerstäubungs-Apparate. Zur Zerstäubung aller Arten von Flüssigkeiten zum Desinficiren von Krankenzimmern, zum Parfümiren von Wohnungen etc. ist auf das die Flüssigkeit enthaltende Glasgefäss eine kleine Pumpe gesetzt. Dieselbe wird in der Weise wie ein Pumpbrunnen oder auch wie eine Clysopompe in Bewegung und Thätigkeit gesetzt. — Eine andere Vorrichtung besteht aus einem flachen Gefäss von der Form einer Reise- oder Feldflasche mit elastischen Seitenwänden; auf diese Flasche wird die Zerstäubungsvorrichtung geschraubt. Zum Gebrauch wird die Deckplatte bei Seite geschoben, worauf man durch Drücken auf die Seitenwände des Gefässes die Flüssigkeit zum Zerstäuben bringt. Diese Apparate bringt die Firma Schwarzlose's Söhne in Berlin in den Handel [2]).

Unicum; Zusammenstellung von Geräthschaften und Reagentien zur Harnuntersuchung. Unter dieser Bezeichnung bringt die Firma Sächsische Verbandstoff-Fabrik von R. Ploehn in Radebeul bei Dresden eine sehr hübsch ausgestattete Zusammenstellung der in der Ueberschrift genannten Gegenstände in den Handel. Die Zusammenstellung umfasst, in einem mit Sammet ausgefütterten Kästchen befindlich, ein Esbach'sches Albuminimeter zur quantitativen Eiweissbestimmung und einen Limousin'schen Apparat zur quantitativen Zuckerbestimmung (die nöthigen Reagentien: Esbach'sche und Fehling'sche Lösung sind beigegeben), ferner in einem anderen Kästchen die Reagentien zum qualitativen Nachweis von Eiweis und Zucker in Form von Reagenspapieren, ausserdem Lackmuspapiere und Reagensgläser [3]).

Minuten-Aerzte-Maxima-Thermometer mit Aluminium-Scala verfertigt und bringt in den Handel Wilh. Uebe in Zerbst [4]).

Unter der Benennung *„Krankheit-Anzeiger“* bringt Carl Sack in Berlin ein *ärztliches Thermometer* in den Handel, welches in der Weise für den verständnissvollen Gebrauch durch Laien geeignet gemacht worden ist, dass mit der Scaleneintheilung nach Celsius eine durch Farben kenntlich gemachte zweite Eintheilung vereinigt wurde, deren Bedeutung auf der Rückseite der Scala ersichtlich gemacht ist. Die indifferente graugrüne Färbung der Scala hört bei 37,5° auf und wird durch eine von da bis 38,5° reichende weisse Zone ersetzt, welche die Bedeutung „geringes Fieber“ hat, von 38,5° bis 39,5° reicht die blaue Zone, welche „mittleres Fieber“ bedeutet und von 39,5 bis 41° die gelbe Zone mit der Bedeutung „hohes Fieber“ [5]).

1) Pharm. Ztg. 1894, 162.
2) Pharm. Centralh. 1894, 695.
3) Pharm. Centralh. 1894, 479.
4) Apoth. Ztg. 1894, 935.
5) Pharm. Ztg. 1894, 281.

B. Specieller Theil.

1. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Sauerstoff.

Ueber *Concentration und Reindarstellung von Wasserstoffsuperoxyd* berichtet R. Wolffenstein[1]). Derselbe hat gefunden, dass Wasserstoffsuperoxyd an sich beim Erwärmen gar nicht so unbeständig ist, wie man oft annimmt. Der leichte Zerfall in Wasser und Sauerstoff werde vielmehr durch Fremdkörper veranlasst, von denen oft minimale Mengen allerdings hierzu schon genügen. Besonders schädlich sind alkalisch reagirende Substanzen, feste Körper jeder Art und Verbindungen der Schwermetalle. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse lässt sich 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd durch Abdestilliren des Wassers im luftverdünnten Raume bis auf 50 % concentriren. Extrahirt man dann aus dieser concentrirten Lösung das Wasserstoffsuperoxyd mit Aether, bläst den Aether ab und erhitzt das Wasserstoffsuperoxyd im Wasserbade weiter, so destillirt im luftverdünnten Raume das Wasserstoffsuperoxyd, anfänglich mit Wasserdämpfen, über, die Lösung wird mit ansteigender Temperatur concentrirter, bis schliesslich bei 84° und 65 mm Druck 99 %iges Wasserstoffsuperoxyd in chemisch reinem Zustande überdestillirt. Die Ausbeute beträgt 90 % einer klaren sirupösen Flüssigkeit von saurer Reaction. — Wie schon Hanriot fand und Wolffenstein bestätigen konnte, reagirt concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd auf Lackmus sauer, verdünnte Lösungen jedoch neutral. Mischungen mit Wasser, im Verhältniss der Hydrate $H_2O_2 + 1$ resp. $2 H_2O$ hergestellt, krystallisiren noch nicht bei —20°, sondern erst in einer Aether-Kohlensäure-Mischung. — Zur *Herstellung von kleineren Mengen eines absolut reinen Präparates* aus dem käuflichen, destillirt man am besten dieses direct bei einem Drucke von 68 mm oder weniger und fängt, wenn man ein höher procentiges erhalten will, die bei ca. 84 bis 85° siedende Fraction gesondert auf. Bei grösseren Mengen wird man jedoch bis auf 20 % im Wasserbade eindampfen, wobei zweckmässig die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 75° C. steigt, dann bei vermindertem Druck dieselbe auf ca. 50 % bringen und schliesslich nach dem Ausschütteln mit Aether aus dem Vacuum destilliren.

Altschul[2]) bemerkt, dass im Raoul Pictet'schen Laboratorium bereits im vorigen Jahre Versuche mit der Concentration von Wasserstoffsuperoxyd angestellt worden seien, welche zu dem Resultate führten, dass durch Destillation im Vacuum und Aus-

---

1) Ber. d. chem. Gesellsch. 1894, 3307; Ber. d. pharm. Ges. 1894, 247.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 252.

frierenlassen in der Kälte sich ein 85 %iges Wasserstoffsuperoxyd erzielen lasse, welches sich 6—7 Wochen gut hielt.

Chlor. Brom. Jod.

F. A. Gooch und D. A. Kreidel[1]) beschreiben ein Verfahren zur *Entwickelung von Chlor* aus Salzsäure und Kaliumchlorat, welches in der Weise ausgeführt wird, dass man Salzsäure vom spec. Gew. 1,10 anwendet, dieselbe auf 60—70° C. erwärmt und langsam mit geschmolzenem und in Stücken gebrochenem Kaliumchlorat in Beziehung treten lässt und zwar in einem Kipp'schen Apparat, dessen untere Kammern mit einem Metallrohr umgeben sind, durch welches Dampf geleitet wird. Zur Darstellung von reinem Chlor wäscht man das entwickelte Gas in einer heissen, gesättigte salzsaure Manganchlorürlösung enthaltenden Waschflasche. Hat man öfter geringe Mengen Chlor nöthig, so empfiehlt sich zu dessen Darstellung ein von den Verfassern angegebener Kipp'scher Miniatur-Apparat, der mit Hülfe eines Reagensglases mit seitlichem Ansatz, Trichterrohr, Stopfen und Glashahn hergestellt und in einen Kolben eingestellt wird.

Beiträge zur pharmakologischen Kenntniss der Halogene lieferte C. Binz[2]). Darnach werden die Jodide durch Kohlensäure so gelockert, dass schon der hinzutretende Luftsauerstoff Jod frei macht. (Vergl. hierzu die Prüfung des Jodkaliums.) Jod kann in einer überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung tagelang ungebunden bleiben. Der Essigpilz zerlegt Jodkalium; auch wenn der Pilzrasen vorher der Kochhitze ausgesetzt worden war, tritt Zersetzung des Jodids ein, so dass man annehmen muss, dass sich in der Flüssigkeit ein bei der Gährung entstandener durch Siedehitze nicht zerstörbarer Körper befindet, welchem die Fähigkeit zukommt, den Jodwasserstoff zu oxydiren, so dass Wasser und Jod auftreten. Chlor wird in einer Lösung von Natriumbicarbonat und Hühnereiweiss nur nach und nach gebunden und unwirksam gemacht.

Beiträge zur Salzsäurebestimmung im Magensaft veröffentlichte J. J. Kasass[3]). Wirkt Salzsäure unter gewissen Bedingungen auf saures weinsaures Kalium ein, so wird letzteres partiell zersetzt, es bildet sich neben freibleibender Salzsäure Chlorkalium und Weinsäure. $C_4H_5KO_6 + 3HCl = KCl + 2HCl + C_4H_6O_6$. Da ein Mol. der einbasischen Salzsäure ein Mol. der zweibasischen Weinsäure in Lösung bringt, so wird die Gesammtacidität des Salzsäure enthaltenden Gemisches nach Zusatz von Kaliumbitartrat erhöht erscheinen, d. h. anstatt der ursprünglichen 3 Säureäquivalente werden jetzt 4 Säureäquivalente nachzuweisen sein (die Acidität des Kaliumbitartrats bleibt ausser Betrachtung). Wurde der Säuregrad der Flüssigkeit = a gefunden und nach der Behandlung mit Kaliumbitartrat = b, so beträgt die Menge

1) Zeitschr. f. anorg. Ch. 1894, 17. 2) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1894, Heft 3 u. 4. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 21.

der freien Salzsäure = (b — a) × 3. Eine derartige Umsetzung findet statt, wenn schwach salzsäurehaltige Flüssigkeiten, wie im Magensaft, vorliegen. Die Gegenwart organischer Säuren, Essig- oder Milchsäure, stört das Resultat nicht, wie zahlreiche mit künstlichen Gemischen ausgeführte Versuche lehrten. Künstliche Eiweisskörper enthaltende Gemische, in welchen ausser der gebundenen Salzsäure auch noch eine gewisse Menge freier Salzsäure enthalten war, erhöhten immer ihre Acidität auf Zusatz von Kaliumbitartrat. — Die Bestimmung selbst wird wie folgt ausgeführt: I. Durch Titration mit Natronlauge wird die Acidität in 10 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit festgesetzt — a. II. 12 cc der Flüssigkeit mischt man mit 6 cc 95 %igen Alkohols (um die Löslichkeit des Kaliumbitartrats herabzusetzen), zum Gemisch fügt man Kaliumbitartrat im Ueberschuss hinzu, schüttelt durch und lässt 1 Stunde stehen; darauf wird filtrirt und in 15 cc Filtrat (10 cc ursprünglicher Flüssigkeit) die Acidität bestimmt — b. Da aber Kaliumbitartrat in verdünntem Weingeist, wie er hier zur Anwendung kommt, nicht ganz unlöslich ist, so muss eine Correctur angebracht werden. Zu diesem Zweck mischt man 12 cc destill. Wasser mit 6 cc 95 %igen Alkohols, fügt Kaliumbitartrat hinzu und verfährt wie bei II. angegeben — c. Der Ausdruck für die Menge der freien Salzsäure wird demnach folgender sein: [(b — c) — a] × 3. Beispiel: Acidität von 10 cc Magensaft = 26,7 cc NaOH; Acidität von 10 cc Magensaft nach Behandlung mit $C_4H_5KO_6$ = 35,6 cc NaOH, nach Abzug von 1,4 cc NaOH für das in Lösung gegangene Kaliumbitartrat (c) = 34,2 cc NaOH. Der Gehalt an Salzsäure drückt sich in NaOH demnach aus: (34,2 — 26,7) = 7,5 × 3 = 22,5 cc NaOH. In 10 cc Magensaft waren demnach enthalten 0,0402 g HCl = 0,402 % (1 cc NaOH war = 0,00179 g HCl). — Die vom Verf. gefundenen Zahlen kamen den nach dem Günzburg'schen Verfahren gefundenen recht nahe. Die Menge der freien Salzsäure, welche nach dem Ewald'schen Probefrühstück im menschlichen Magen gefunden wurde, war sehr gering: 0,02 bis 0,04 %, auch 0. Die Ergebnisse der vom Verf. angestellten Versuche waren dieselben, wie sie Hagem und Winter nach des letzteren Verfahren gefunden haben, und geben nochmals den Beweis, dass zur Zeit der Verdauung bei gesunden Menschen der Gehalt an Salzsäure häufig gleich 0 ist, in jedem Falle aber kleiner als nach dem Sjöqvist'schen Verfahren. Die Salzsäure bindet sich augenscheinlich sehr rasch mit den Eiweisskörpern der Speise und dürfte nach Sjöqvist auch ein bedeutender Theil dieser gebundenen Salzsäure mitbestimmt werden.

Zur *titrimetrischen Bestimmung der hauptsächlichsten Factoren der Magenacidität* beschreibt G. Toepfer [1]) ein Verfahren, welches im Gegensatz zu allen bisher angegebenen Methoden den genannten Zweck mit einfachen Mitteln und in relativ kurzer Zeit erreichen

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, Heft 1.

lassen soll, indem dabei lediglich mit Hülfe verschiedener Indicatoren titrimetrisch die Bestimmung der einzelnen Aciditätsfactoren sich erreichen lassen soll. Als nur für freie anorganische Säure empfindlich, bezeichnet Toepfer das Dimethylamidoazobenzol. Für die Bestimmung der weiteren Aciditätsfactoren empfiehlt er Phenolphtaleïn und Alizarin; ersteres desshalb, weil es für alle Aciditätsfactoren empfindlich ist und daher zur Titrirung der Gesammtacidität verwendet werden kann, letzteres (alizarinsaures Natron) desshalb, weil es für alle Aciditätsfactoren, mit Ausnahme der locker gebundenen Salzsäure, empfindlich ist, und mithin die Differenz zwischen dem Phenolphtaleïnwerth und dem Alizarinwerth die Grösse der locker gebundenen Salzsäure angiebt. — Die Ausführung dieses Verfahrens geschieht wie folgt: In drei Porzellanschälchen oder Bechergläsern werden je 5 oder 10 cc des Mageninhaltes abgemessen. Der ersten Portion werden 1—2 Tropfen einer 1 %igen alkoholischen Phenolphtaleïnlösung zugesetzt und mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge bis zum ganz dunklen Roth titrirt. Der zweiten Portion setzt man 3—4 Tropfen einer 1 %igen wässerigen Alizarinlösung zu und titrirt bis zum Auftreten der ersten rein violetten Färbung. Zur dritten Portion setzt man 3—4 Tropfen einer 0,5 %igen alkoholischen Dimethylamidoazobenzollösung zu. Entsteht eine Gelbfärbung, so ist keine freie Salzsäure vorhanden. Ist Rothfärbung vorhanden, so wird so lange Natronlauge zugesetzt, bis die letzte Spur von Roth verschwunden ist. Die durch Titration unter Anwendung des Dimethylamidoazobenzol gefundene Grösse stellt nun den Werth der freien Salzsäure dar, die Differenz zwischen den durch Titration bei Anwendung von Phenolphtaleïn und Alizarin erhaltenen Grössen den Werth für die locker gebundene Salzsäure und der unter Anwendung von Phenolphtaleïn erhaltene Werth die Gesammtacidität. Wenn man von dieser letzten Grösse die Werthe für die freie und locker gebundene Salzsäure abzieht, so erhält man den Werth für die übrigen Säurefactoren, insbesondere organische und saure Salze. Bei Benutzung von Zehntel-Normallösungen und Untersuchung von je 10 cc Flüssigkeit erhält man bei Multiplication mit 0,036 den procentualen Werth der einzelnen Aciditäten in Grammen Salzsäure ausgedrückt.

Eine *Bestimmung von Jod in Brom und Chlor*, welche darauf beruht, dass Alkalijodide durch Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung vollständig in Jodate übergeführt werden, während Alkalibromide und -chloride unverändert bleiben, führt M. Gröber [1]) in folgender Weise aus: Man löst die gewogene Probe, welche die Kalium- oder Natriumverbindungen von Jod, Brom und Chlor enthält, in Wasser zu einem bestimmten Volumen auf. Von dieser Lösung giebt man eine abgemessene Menge, welche höchstens 50 mg Jod enthält, in ein Kölbchen, erhitzt im Wasserbade und tropft von einer Kaliumpermanganatlösung (1 = 25)

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 52.

so lange hinzu, bis die Flüssigkeit über dem sich ausscheidenden braunen Manganitniederschlage stark geröthet bleibt. Zur Zerstörung des Permanganatüberschusses fügt man einige Tropfen Alkohol hinzu und filtrirt, nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, durch ein dichtes, genässtes Filter, spült das Kölbchen wiederholt mit heissem Wasser aus und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser nach. Das Filtrat enthält sämmtliches Jod als Alkalijodat. Nach völligem Erkalten versetzt man es mit ungefähr 0,5 g jodatfreien Jodkaliums, säuert mit Salzsäure an und misst das nach der Gleichung: $KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 3KCl + 3H_2O + J_6$ ausgeschiedene freie Jod mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator. Da die ausgeschiedene Jodmenge sechsmal so gross ist wie die zu bestimmende, so giebt 1 cc $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung 2,109 mg Jod an.

Zum *mikrochemischen Nachweis von Jod* versetzt Denigès[1]) eine kleine Menge der zu prüfenden Flüssigkeit mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction, dann mit einem Tropfen Aceton und hierauf tropfenweise mit Natriumhypochloritlösung (Eau de Javelle). Selbst bei Gegenwart von Spuren Jod entsteht bald eine weissliche Trübung, die sich zu hellgelben Kryställchen von Jodoform verdichtet. Jodate werden vorher durch Zusatz einer Spur Natriumthiosulfat zu Jodid reducirt.

Schwefel.

E. Tittinger[2]) hat eingehende Untersuchungen über die *Löslichkeit der Schwefelsorten in Schwefelkohlenstoff* angestellt und gefunden, dass Stangenschwefel und Schwefelblumen keine vollständige Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff zeigen, da dieselben Gemenge verschiedener allotroper Modificationen des Schwefels darstellen, welche sich Schwefelkohlenstoff gegenüber verschieden verhalten. In Bezug auf Sulfur praecipitatum wurde die zwar schon früher erkannte Thatsache festgestellt, dass dieses Präparat sich in Schwefelkohlenstoff und zwar schon in 4 bis 5 Theilen vollständig löst, wenn beim Fällen der Calciumpolysulfidlösung mit dem Säurezusatz noch während des Vorhandenseins der alkalischen Reaction aufgehört wird, während der aus saurer Lösung abgeschiedene Schwefel in derselben Schwefelkohlenstoffmenge sich nur theilweise löst.

Nachweis und Entfernung von Salpetersäure und Salpetrigsäure aus Schwefelsäure. Aus Versuchen von G. Lunge und W. Abenius[3]) ergiebt sich für die praktische Fabrikation die Forderung, jede Verunreinigung der zum Concentriren bestimmten Schwefelsäure mit Salpetersäure sorgfältig zu verhüten, da diese trotz der Behandlung mit Ammoniak mit ziemlicher Sicherheit bis in die Platinpfannen gelangen wird. Dagegen braucht man

1) Journ. de Pharm. et de Chim.; durch Pharm. Centralh. 1894, 169.
2) Pharm. Post 1894, No. 26. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 608.

in Bezug auf die Salpetrigsäure (Nitrosylschwefelsäure) nicht so ängstlich zu sein, da diese durch Ammoniumsulfat leicht entfernt werden kann. In dieser Hinsicht ist es von Wichtigkeit, dass nach den Untersuchungen von Lunge und Lwoff die kleinsten Spuren von Salpetersäure durch Brucin nachgewiesen werden können, während dieses, entgegen früheren Annahmen, auf Salpetrigsäure oder Nitrosylschwefelsäure nicht reagirt und man früher überhaupt annahm, dass bei Gegenwart von Salpetrigsäure die Salpetersäure als solche sich gar nicht nachweisen lasse. Dieses ist also durch Brucin leicht möglich.

Stickstoff.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel

Liquor Ammonii caustici folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

„Eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlich stechendem Geruche und stark alkalischer Reaction, bei Annäherung von Salzsäure dichte, weisse Nebel bildend.

Mit 4 Raumtheilen Kalkwasser gemischt, darf die Flüssigkeit „nach dem Aufkochen nur eine sehr schwache Trübung zeigen. Wird Ammoniakflüssigkeit“ mit 2 Raumtheilen Wasser verdünnt, „so darf sie“ weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden.

Ammoniakflüssigkeit, welche man mit Essigsäure übersättigt hat, darf „weder durch Baryumnitratlösung, „noch“, nach Zusatz von Salpetersäure, durch „Silbernitratlösung „verändert werden“.

Wird Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt, „so muss nach dem Eintrocknen ein farbloser“, bei höherer Wärme „flüchtiger“ Rückstand hinter„bleiben“.

„Wird Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, so muss die Flüssigkeit geruchlos sein“.

„Das spec. Gewicht der Ammoniakflüssigkeit sei 0,959, sie enthalte in 100 Theilen 10 Theile Ammoniak, 5 cc müssen demnach 28,2 cc“ Normal-Salzsäure zur Sättigung verbrauchen.

Begründung: Die Angaben über Gehalt und spec. Gewicht sind aus dem beschreibenden Theile an das Ende des Artikels gesetzt. Nach der Tabelle von Lunge und Wiernik entspricht dem spec. Gew. 0,960 ein Ammoniakgehalt von 9,91 %, eine 10 %ig. Ammoniakflüssigkeit hat nach Carius das spec. Gew. 0,9593, es gebrauchen 5 cc derselben 28,206 cc Normal-Salzsäure; die Angaben des Arzneibuches sind dementsprechend verändert. Die Prüfung auf Kohlensäure ist nach den Beobachtungen und Vorschlägen von J. Hertkorn (Ph. Centrh. 1891, S. 630) verändert. — Für die Prüfung auf Cl ist eine Verschärfung vorgeschlagen, da gute Handelspräparate frei von Cl sind. Behufs Prüfung auf fremde, organische Basen ist noch die Geruchlosigkeit nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure gefordert.

Chemisch reine Salpetersäure bietet die Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig-Plagwitz an. Dieselbe soll (nach patentirtem Verfahren hergestellt) sich durch folgende Eigenschaften aus-

1) Apoth. Ztg. 1894, 610; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

zeichnen: Wasserhelles Aussehen; Abwesenheit von Chlor und Untersalpetersäure; höchste Concentration (99,7 % HNO_3); Ausstossen weisser Dämpfe; ohne Rückstand zu hinterlassen, flüchtig [1]).

Ueber den *Nachweis der Salpetersäure und salpetrigen Säure* s. Abschnitt „Nahrungs- und Genussmittel" (Wasser).

Phosphor.

Ueber eine *Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittelst Aluminiums* berichten A. Rossel und L. Frank [2]).

Thornton [3]) schlägt vor, statt des giftigen weissen Phosphors, den weit weniger giftigen sogenannten *amorphen Phosphor medicinisch anzuwenden.* Derselbe soll in Gaben von 0,006 g bis 0,2 g (!) gegeben werden können.

Ueber *gelbes festes Phosphoroxyd* theilte A. Andrée [4]) eine Beobachtung mit, wonach Phosphorstangen, welche durch Zerfall im Aufbewahrungsgefäss über das Wasser hinausragten und dem Zutritt einer geringen Menge Luft ausgesetzt waren, sich mit einem orangegelben Pulver bedeckt hatten und nach dem Abwaschen desselben eine eigenthümlich zerfressene Oberfläche zeigten. Das orangegelbe Pulver hat sich nach E. Schmidt als eine niedere Sauerstoffverbindung des Phosphors von der Zusammensetzung P_4O erwiesen. Die Verbindung ist sehr wenig beständig und geht, unter Wasser aufbewahrt, nach kurzer Zeit in phosphorige Säure über.

Salpetersäurehaltige Phosphorsäure, deren Gehalt an Salpetersäure nach der gewöhnlichen analytischen Methode nicht mehr ermittelt werden kann, ist nach Alexander Gunn [5]) vielfach im Handel anzutreffen. Der Nachweis geschieht, indem man grössere Mengen Brucin mit der fraglichen Phosphorsäure mischt. Bei Gegenwart von Salpetersäure wird sich die Lösung röthlich färben.

Ueber eine *eigenthümliche, im Handel vorgekommene Phosphorsäure* berichtete Th. Salzer [6]). Die betreffende Säure entsprach allen Anforderungen des Arzneibuches, nur fiel bei der Prüfung auf Chlorwasserstoff auf, dass der einfallende Tropfen Silbernitratlösung eine sofort wieder verschwindende und an der Wandung des Reagensglases eine bleibende weisse Trübung verursachte; da diese Erscheinung nicht durch einen Säuregehalt bedingt sein konnte, so wurde mit der Möglichkeit der Anwesenheit von Pyro- oder Metaphosphorsäure gerechnet. Die Säure war jedoch frei von diesen Säuren, enthielt also anscheinend keine der bekannten gesättigten Säuren des Phosphors; sie enthielt aber auch keine der bekannten ungesättigten Säuren des

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 312. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 52 u. 55. 3) Deutsche Med.-Ztg.; durch Pharm. Centralh. 1894, 614. 4) Apoth. Ztg. 1894, 51. 5) The Chem. and Drugg. 1894, 480. 6) Pharm. Ztg. 1894, 262.

Phosphors, wie Verf. bei einschlägigen Versuchen fand, wohl aber — etwa zu ein Drittel neben zwei Drittel Orthophosphorsäure — eine bis dahin unbekannte ungesättigte Säure des Phosphors, deren Natur noch festgestellt werden soll. Nach Auffindung der Unterphosphorsäure hat Salzer es nicht für nöthig erachtet, dass das Arzneibuch eine Prüfung der Phosphorsäure auf diese Säure vorschreibt, weil eine Verunreinigung damit unwahrscheinlich ist; nach der oben erwähnten Thatsache wird man sich der Forderung nicht verschliessen dürfen, dass „5 cc Phosphorsäure, mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 5 Tropfen Kaliumpermanganat gefärbt, nach 5 Minuten langem Sieden eine noch deutlich roth gefärbte Mischung geben müssen". — Auch müsste, wie Salzer bei dieser Gelegenheit hervorhebt, verlangt werden, dass die Posphorsäure frei von Metaphosphorsäure ist, dass also die Phosphorsäure in verdünnte Eiweisslösung eingetropft keine Trübung erzeugt. — Eine Titration der Phosphórsäure ist wegen deren Schwerflüchtigkeit eigentlich nöthiger, wie bei allen übrigen Säuren; doch kommen absichtliche Verfälschungen in unseren chemischen Fabriken kaum vor; man kann die Säure mit Methylorange als einbasische Säure oder (nach dem Vorschlag Geissler's) mit Phenolphtaleïn als dreibasische Säure titriren. Letzteres Verfahren hat den Vorzug, dass der Indicator bereits in den Apotheken vorhanden ist, dagegen den Nachtheil, dass es eine von Kohlensäure freie Normallauge verlangt.

Th. Salzer[1]) ist von anderer Seite darauf aufmerksam gemacht worden, dass die von ihm angegebene *Prüfung der Phosphorsäure auf ungesättigte Säuren* allzu scharf ist, weil selbst ein Gemisch reiner Phosphorsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat beim Kochen wesentlich blasser werden kann, herrührend von dem Gehalt der Schwefelsäure an geringen Mengen von Nitrosoverbindungen, welche allerdings durch Aufkochen der concentrirten Säure entfernt werden können. Da jedoch das Arzneibuch nicht verlangt, dass die Schwefelsäure gegen Kaliumpermanganat unempfindlich ist, sondern dies bis zu einem Tropfen auf 5 cc verdünnter Säure in der Kälte ausdrücklich gestattet, so kann bei der von Salzer vorgeschlagenen Prüfungsweise die Menge des Kaliumpermanganats auf 1 cc erhöht werden, da nicht der Nachweis von Spuren, sondern eine bemerkenswerthe Verunreinigung der Phosphorsäure durch ungesättigte Säuren in Frage kommt. Man kann bei der fraglichen Probe die Schwefelsäure auch ganz weglassen, wodurch anscheinend die Reaction noch erleichtert wird; man verdünnt 1 cc Säure mit 5 cc Wasser, setzt 0,5 cc Kaliumpermanganat zu und erwärmt zum Sieden; es sei zur besseren Veranschaulichung der Grösse der Verunreinigung der von Salzer untersuchten Phosphorsäure bemerkt, dass 1 cc derselben etwa 80 cc der officinellen Kaliumpermanganatlösung entfärbt. — In der Bemerkung Salzer's (siehe oben) über die

1) Pharm. Ztg. 1894, 310.

Titration der Phosphorsäure mit Normalkalilauge und Phenolphtaleïn sollte es heissen, dass die Säure als zweibasische (nicht als dreibasische) Säure auftritt. Bei der Titrirung gleicher Mengen Säure musste also noch einmal so viel Lauge gebraucht werden, als bei der Titration mit Methylorange als Indikator; das ist aber nicht der Fall bei der in Rede stehenden Säure; denn wenn beim ersten Verfahren für Normalsäure 10 cc gebraucht wurden, genügten im zweiten schon 18 cc: erstere Zahl erwies sich nach Bestimmung des zur Sättigung nöthigen Natriumcarbonats als richtig. Ob dies eine weitere Eigenthümlichkeit der fraglichen Säure ist, oder ob sich reine Orthophosphorsäure ganz ähnlich verhält, darauf wird Salzer später wieder zurückkommen.

E. Mylius[1]) hält die mit organischen Stoffen verunreinigte Phosphorsäure, über welche Salzer berichtet hat, für ein Nebenproduct von der Herstellung irgend eines Halogenalkyls, etwa Bromäthyl, mittelst Brom und amorphem Phosphor. Das von S. mitgetheilte Verhalten entspricht etwa einer Aethylphosphinsäure mit etwas Aethylphosphorsäure.

Späterhin machte Th. Salzer[2]) eine zunächst nur vorläufig abschliessende Mittheilung dahingehend, dass die Säure der Acetylpyrophosphorsäure am nächsten zu stehen scheine. Die genaue Zusammensetzung und die Identitätsreactionen der Acetylpyrophosphorsäure sind noch nicht hinreichend genau festgestellt, um die Identität mit dieser in Betracht ziehen zu können. Die Formel des Natriumsalzes der fraglichen Säure glaubt Salzer auf $P_2O_5HNa_2C_2H_3O + 6H_2O$ schätzen zu sollen.

E. Geissler[3]) theilt mit, dass sich *Phosphorsäure bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit Lauge sehr gut direct titriren lasse,* während bekanntlich Lackmus zu diesem Zwecke aus dem Grunde nicht anwendbar ist, weil K_2HPO_4 alkalisch, KH_2PO_4 sauer und ein Gemisch beider amphoter auf Lackmus reagiren. Der Nachweis, dass Phenolphtaleïn von Na_2HPO_4 noch nicht geröthet wird, wohl aber von Na_3PO_4 (desgleichen von K_3PO_4), wurde schon in Pharm. Centralhalle 1893, No. 51, erbracht und diese Beobachtung seither wiederholt bestätigt.

Hugo Neubauer[4]) hat gefunden, dass der Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium nur dann die richtige Zusammensetzung ($MgNH_4PO_4$) hat, wenn bei seiner Abscheidung ein Ueberschuss von Magnesiumsalz, aber nicht mehr Ammoniak, als zur Abscheidung erforderlich, vorhanden ist. Zur genauen *Phosphorsäurebestimmung* giebt Verfasser folgende Vorschrift: Man fällt die Phosphorsäure mit Molybdänlösung und löst den ausgewaschenen Niederschlag in 100 cc 2,5 %ig. Ammoniak; sodann fügt man tropfenweise ungefähr so viel Cubikcentimeter Magnesiamischung (bestehend aus 55,0 krystallisirtem Chlormagnesium,

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 319. 2) ebenda 1894, No. 51.
3) Pharm. Centralh. 1894, 145. 4) Inaugur.-Diss. Rostock 1893.

70,0 Salmiak, 1000,0 2,5 %ig. Ammoniak) hinzu, wie Centigramme P_2O_5 vorhanden sind. Nach dreistündigem Stehen wird der Niederschlag gesammelt und mit 2,5 %ig. Ammoniak ausgewaschen; sodann glüht man ihn erst schwach, schliesslich vor dem Gebläse bis zum gleichbleibenden Gewicht. Aber auch dann ist noch eine Correctur nöthig, und zwar ist für 0,12 g $Mg_2P_2O_7$ 0,0001 g, für 0,25 g ist 0,0004 g, für 0,35 g ist 0,01 g hinzuzuzählen.

Bei der *Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode* tritt häufig der Fall ein, dass der Niederschlag beim Glühen sehr schwer weiss wird, niemals jedoch dann, wenn die Substanz mit Schwefelsäure aufgeschlossen worden war. Die im ersten Falle dem Niederschlag beigemengte kohlige Substanz ist zwar unwägbar und kann in Folge dessen unbedenklich vernachlässigt werden; da es aber jedenfalls erwünscht ist, ein weisses Magnesiumpyrophosphat zur Wägung zu bringen, so ist die Beobachtung von H. Neubauer[1]) bemerkenswerth, dass der Niederschlag beim Glühen leicht weiss wird, wenn man vor der Fällung 5 g Ammoniumsulfat zugesetzt hatte.

Ueber eine neue, von C. Glücksmann ausgearbeitete *volumetrische Bestimmung reiner Phosphorsäurelösungen* berichtet Jul. Langer[2]). Die Phosphorsäure wird hierbei durch eine Magnesia-Mischung, wie man solche bei der gewichtsanalytischen Bestimmung verwendet und deren freier Ammongehalt bekannt ist, ausgefällt und der Ueberschuss an Ammon durch Titrirung mit einer Säure vom bekanntem Titer festgestellt.

Darstellung löslicher Phosphorsäure-Doppelverbindungen der Alkalien mit Zinn, Kupfer, Zink, Wismuth und Antimon. D. R.-P. 78324 für Karl Raspe in Berlin. Die z. Th. in der Medicin zu verwendenden Doppelsalze der genannten Metalle sollen in Wasser leicht löslich sein und sich bei nahezu neutraler Reaction durch Wasser nur äusserst langsam oder gar nicht zersetzen. Die Herstellung dieser Salze erfolgt durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile oder geeigneter Verbindungen derselben und ist charakterisirt durch die Innehaltung gewisser Grenzen des Mengenverhältnisses zwischen Metalloxyd und Alkali einerseits und Phosphorsäure andererseits. Man nimmt auf ein Atom Phosphor weniger als drei, zweckmässig nicht mehr als zwei einwerthig gedachte Atome von Metall plus Alkalimetall, jedoch mehr als 1 Atom von letzterem, z. B. 2 Moleküle Zinnoxydul, 1 Mol. Phosphorpentoxyd und 2 Mol. Natriumphosphat oder 2 Mol. Kupferoxyd, 2 Mol. Phosphorpentoxyd und 3 Mol. Natriumphosphat u. s. w.

Arsen.

Zur Ausführung der *Gutzeit'schen Arsenprobe* hat Molnar[3]) einen Apparat angegeben, welcher gestattet, während der Entwickelung Säure nachzugeben, falls diese nicht ausreicht, ohne

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 678. 2) Pharm. Post 1894, 369.
3) Pharm. Centralh. 1894, 253 (Abbildg.).

dass man nöthig hat, den Baumwollpfropfen zu entfernen. Der Apparat (50 bis 60 cc fassend) kann von der Budapester Universitäts-Glasbläserei (Dr. Kiss) bezogen werden.

Vortheile und Bedingungen der Bettendorf'schen Arsenprobe. Ch. O. Curtman [1]) hat zur Feststellung der günstigsten Bedingungen für das Gelingen der Arsenprobe mittelst Zinnchlorür eine Reihe von Versuchen angestellt. Dieselben sollten Auskunft geben 1. über die Grenze der Empfindlichkeit der Probe in ihren verschiedenen Modificationen; 2. über das beste Mengenverhältniss des Reagens zum Prüfungsobjecte; 3. über die Vortheile des gleichzeitigen Gebrauches von Zinnchlorür und metallischem Zinn und 4. über den Einfluss der Anwesenheit anderer Substanzen im Probeobject. Curtman ermittelte, dass für praktische Zwecke die äusserste Grenze der Reaction bei 0,03 mg As im Cubikcentimeter liege, wobei die Reaction kaum anders als durch den Gebrauch von metallischem Zinn zu erzielen ist. Dieser Methode ist überall der Vorzug zu geben, wo die Anwesenheit von Antimon oder Wismuth ihrer Anwendung nicht im Wege stehen. Der Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, dessen Vortheile bei der ersten Einführung der Zinnchlorürprobe auf Arsen sehr gerühmt wurden, scheint keinen besonderen Nutzen zu gewähren, um in grösseren Verdünnungen als den erwähnten noch Spuren von Arsen nachzuweisen. — In Bezug auf das beste Mengenverhältniss des Reagens zum Prüfungsobjecte zeigte sich, dass sowohl mit dem Reagens des Deutschen Arzneibuches, als mit dem der U. S. Ph. (ohne metallisches Zinn) die intensivste Färbung nach einstündiger Reaction dann erreicht wurde, wenn 1 cc des Probeobjectes mit 2,5 cc des Reagens gemischt wurde. Zwischen 2 und 3 cc konnte im Falle des Reagens des D. A.-B. kaum eine Differenz wahrgenommen werden, da die dem Reagens eigene Farbe etwas Schwierigkeit im Vergleiche macht. Mit dem blassen Reagens der U. S. Ph. dagegen schien die Mischung mit 2 cc um eine Kleinigkeit dunkler zu sein als die mit 3 cc. Erwärmen schien an diesem Resultat nichts zu ändern. Mit dem Zusatz von metallischem Zinn zu der Zinnchlorürlösung scheinen gleiche Volumina am schärfsten zu reagiren, obgleich die variable Dicke des dunklen Arsenüberzuges auf dem Zinn die genaue Schätzung erschwert. — Die gleichzeitige Anwendung von Zinnchlorür und metallischem Zinn ist, so befriedigend sich dieselbe auch in den meisten Fällen erweist, doch nicht zum Nachweis des Arsens in Präparaten von Antimon oder Wismuth verwendbar. Denn während Zinnchlorürlösung auch in stärkster Concentration keines dieser Metalle reducirt, so findet doch bei Anwesenheit von metallischem Zinn eine sofortige Reduction von Bi und Sb statt. Man kann freilich die rundlichen schwarzen Flocken von Wismuth oder Antimon von den fein vertheilten braunen Partikelchen des reducirten Arsens unterscheiden, doch

---

1) Pharm. Rundsch. New-York, 1894, No. 7.

würden zu leicht Verwechselungen stattfinden, wollte man darauf hin die Anwesenheit oder Abwesenheit von Arsen behaupten. — Um endlich aufzufinden, ob die Substanzen, bei denen die Bettendorf'sche Arsenprobe zum Nachweis von Arsen Anwendung findet, auf die Reaction einen Einfluss üben, wurden von Curtman Proben von jeder derselben, welche durch die Gutzeit'sche Probe als rein gefunden waren, mit kleinen Mengen von Arsenlösung vermischt und geprüft. In keinem Falle zeigte sich ein Unterschied zwischen der arsenhaltigen Substanz und der wässerigen Arsenlösung von gleichem Grade der Verdünnung, so dass man wohl zu der Annahme berechtigt ist, dass durch die betr. Körper weder die Schärfe noch die Zeit des Eintretens der Reaction beeinflusst wird.

F. A. Gooch und H. P. Moseley [1]) schreiben, dass *bei Gegenwart von Kupfer das Arsen beim Marsh'schen Verfahren zurückgehalten wird,* und es daher nöthig ist, das Kupfer vom Arsen zu trennen, bevor letzteres in den Marsh'schen Apparat eingeführt wird. Zur *Trennung des Arsens von Kupfer* benutzen Verf. die von Gooch und Phelps angegebene Methode mittels Bromkalium und Salzsäure. Man löst 1 g der Substanz in etwas verdünnter Salpetersäure, setzt dann 2—3 cc starke Schwefelsäure hinzu und dampft ein, bis alle Salpetersäure entfernt ist. Der Rückstand wird mit ca. 5 cc Wasser und ungefähr ebenso viel stärkster Salzsäure (1,20 spec. Gew.) in den Destillationskolben übergespült, so dass das Volumen der Lösung 10 cc nicht übersteigt. Der 40—50 cc fassende Kolben wird unter 45° geneigt, und es wird mittelst eines Gummistopfens eine umgebogene Pipette eingeführt, welche als Destillationsrohr dient. Das untere Ende taucht in 5 cc Salzsäure, welche mit gleichen Theilen Wasser verdünnt ist und sich in einem Reagensglas befindet. Letzteres stellt man in einen mit Wasser gefüllten Erlenmeyer'schen Kolben, den man kühlt. Hierauf bringt man 1 g Bromkalium in den Destillationskolben und setzt die Destillation fast bis zum vollständigen Verdampfen der Flüssigkeit fort; der Kolben wird dann ausgewaschen, das erste Destillat mit frischem Bromkalium nochmals destillirt. In der Vorlage befindet sich bei der zweiten Destillation reines Wasser. Im letzten Destillat muss das freie Brom, bevor die Lösung in den Marsh'schen Apparat gebracht wird, in Bromwasserstoffsäure übergeführt werden, was am besten durch Hinzufügen einer geringen Menge Zinnchlorür geschieht. Das Arsen wird durch Zinnchlorür sofort in die dreiwerthige Form übergeführt. — Nach Sanger werden geringe Mengen von Arsen durch den Marsh'schen Apparat vollständig verflüchtigt, auch wenn das Arsen in der höheren Oxydationsstufe vorliegt. Bei der Darstellung des Arsenspiegels ist es vortheilhaft, den Entwickelungsapparat mit Zink, welches durch Einbringen in eine Kupfersulfatlösung mit Kupfer überzogen ist, zu beschicken,

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. durch Chem. Ztg. 1894, Rep. 247.

anstatt mit reinem Zink. Ausserdem ist anstatt der sonst gewöhnlich angewendeten Schwefelsäure Salzsäure zu benutzen.

Die *braunen Flecken, welche bei Anstellung der Marsh'schen Probe* durch Erhitzen der Glasröhre in dieser oder beim Eintauchen eines Stückes Porzellan in die Flamme des brennenden Arsenwasserstoffs auf dem Porzellan entstehen, bestehen nach J. W. Retgers[1]) nicht aus metallischem Arsen, wie bisher angenommen worden war, sondern aus festem Arsenwasserstoff. Die Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffs geht also nicht nach der Gleichung $2AsH_3 = 2As + 3H_2$, sondern nach folgender Gleichung $AsH_3 = AsH + H_2$ vor sich. Während Arsen selbst in feinster Vertheilung in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, lösen sich die braunen Flecken von festem Arsenwasserstoff in heissem Jodmethylen, ferner in kochendem Xylol, sowie in heisser Kalilauge auf.

Nach A. Blomquist[2]) nimmt man bei *Herstellung der Arsenspiegel* nach Fresenius-Babo zweckmässiger statt Soda Natriumbicarbonat als Zusatz zu der Ammoniaklösung des Schwefelarsens. Die kleine Kohlensäuremenge, welche beim Verdunsten zur Trockne entweicht, bewirkt, dass der Verdunstungsrückstand sich mit weit grösserer Leichtigkeit entfernen lässt.

Ueber den *Werth des Antidotum Arsenici* liegen verschiedene Aeusserungen vor. Während v. Oefele und Bombelon[3]) die Anwendung des Antidots als theoretischen Irrthum hinstellen, tritt R.[4]) für die Wirksamkeit des Antidots ein. Weiterhin wird von anderer Seite[5]) den abfälligen Aeusserungen Bombelon's entgegengehalten, dass es dazu zuerst der Widerlegung der gründlichen Arbeit von Bunsen und Berthold bedürfe, denen die Einführung des Mittels in die Therapie zuzuschreiben ist.

Eine weitere Veröffentlichung von O. L.[6]) beschäftigt sich mit der Frage: Wie verhält sich das arsenigsaure Eisenoxyd im Organismus, ist dasselbe giftig oder nicht giftig? Bunsen schloss aus der Unlöslichkeit des arsenigsauren Eisenoxyds in Wasser und verdünnten Säuren auf die Ungiftigkeit desselben. Diese Annahme ist falsch, denn das unlösliche arsenigsaure Eisenoxyd hat sich nach den Versuchen der französischen Forscher Nonat, Deville und Sandras, welche von Orfila bestätigt wurden, als giftig erwiesen. Daraus ergiebt sich, dass das Antidot doch kein so unfehlbares Mittel ist, als bisher meistens angenommen wurde. In dieser Warnehmung stimmen Schlagdenhauffen und Reeb auch mit älteren Forschern, wie Scherff und Wittstein überein. Der Nutzen des Eisenoxydhydrats bei Arsenvergiftungen beruht also offenbar darauf, dass das erzeugte arsenigsaure Eisenoxyd viel weniger giftig ist als die arsenige Säure. Infolge seiner Unlöslichkeit resp. Schwerlöslichkeit wird die Resorption bedeutend ver-

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, 403. 2) Nord-Pharm. Tidskr. 1894, No. 5 durch Pharm. Ztg. 1894, 214. 3) Pharm. Ztg. 1894, 80 u. 127. 4) ebenda 100. 5) ebenda No. 16. 6) ebenda 163.

zögert, doch geht dieselbe immerhin vor sich, wenn auch natürlich viel langsamer, als bei der löslichen arsenigen Säure. Bei einer Vergiftung mit arseniger Säure würde man daher in erster Linie nach wie vor das Antidotum Arsenici verabreichen müssen, um durch die Bildung des schwer löslichen und weniger giftigen arsenigsauren Eisenoxyds die Resorption der arsenigen Säure zu erschweren. Zugleich würde für die Entfernung des arsenigsauren Eisenoxyds aus dem Magen Sorge zu tragen sein und zwar durch Verabreichung eines Brechmittels oder durch Ausspülungen des Magens. Auch sind alsdann Abführmittel oder Klystiere angebracht, um den letzten Rest des Arsens aus dem Körper zu entfernen.

Eine sehr gute und genaue Darstellung der mit dem von Bunsen angegebenen *Antidotum Arsenici* gemachten Erfahrungen, welche eine Rechtfertigung der von anderer Seite angezweifelten guten Eigenschaften desselben involviren, wurde von Rössler[1]) unter dem Titel: „Zum 60jährigen Jubiläum des Antidotum Arsenici“ veröffentlicht.

Antimon.

H. Baubigny[2]) hat festgestellt, dass *Mineralkermes oder Stibium sulfuratum rubeum* nach der Formel Sb_2OS_2 zusammengesetzt sei, wie schon H. Rose gefunden hat. Hingegen soll die Gleichstellung desselben mit Antimonzinnober, wie sie Wagner annimmt, nicht zutreffend sein.

Wismuth.

Bezüglich der *Reinigung des Wismuths* fand E. Matthey[3]), dass, wenn man arsen- oder antimonhaltiges Wismuth längere Zeit über seinen Schmelzpunct erhitzt, sich diese Verunreinigungen verflüchtigen, ohne dass Wismuth verloren geht. Um Arsen zu entfernen muss man auf 531, um Antimon zu beseitigen, muss man unter bisweiligem Umrühren 2 bis 3 Stunden auf 440° erhitzen. Vorstehende Methode eignet sich zur Reinigung des Wismuths, wenn es nicht mehr als 1 % Arsen oder Antimon enthält.

Folgende Methode zur *Wiedergewinnung des Wismuths aus Fällungs- und Waschflüssigkeiten bei der Bereitung von Bismut. subnitric.* hat Arved Blomquist[4]) angegeben. Die Mutterlauge und die sechs bis acht zuerst ablaufenden Waschwässer werden gesammelt und mit etwa 150 bis 200 cc rauchender (roher) Salzsäure versetzt (grosser Ueberschuss ist zu vermeiden); das dadurch ausgeschiedene Oxychlorid wird gesammelt und ausgewaschen, dann nach Zusatz von Salzsäure mit Eisen oder Zink reducirt. Das reducirte Wismuthmetall wird möglichst vollständig

1) Pharm. Ztg. 1894, 527. 2) Compt. rend. 1894, 737. 3) Journ. de Pharm. et de Chimie 1893, XXVIII. 271. 272. 4) Nord. Farm. Tidskr. durch Pharm. Ztg. 1894, 407.

von Chlor durch Auswaschen befreit, getrocknet und mit pulverisirtem Harz gemengt (etwa $^1/_4$) in eiserner Pfanne geschmolzen. Der Zusatz von Harz bewirkt erstens durch die beim Schmelzen gebildete Kohle die Reducirung etwa noch unzersetzten Oxychlorids, und zweitens dass das Metall leichter zusammenfliesst. Zur Entfernung der letzten Spuren des Chlors wird das Metall mit ein wenig Kalihydrat wieder geschmolzen. Nach dieser Methode wird ein chemisch reines Wismuth erhalten, falls das in Arbeit genommene Metall frei von Silber war, oder dies aus der stark salpetersauren Mutterlauge mittelst Salzsäure erst ausgefällt war. B. hat in gewöhnlicher Kaufwaare 0,361—0,489 % Silber gefunden. Aus den nach Verarbeitung von 10 kg Wismuth resultirenden Mutterlaugen u. s. w. hat Blomquist resp. 1115, 1020, 1100 g Metall wiedergewonnen.

B. Fischer und B. Grützner[1]) veröffentlichten eine Arbeit über die *Zusammensetzung der Wismuthsalze.* Sie haben versucht, nachdem sich gezeigt hat, dass basisches Wismuthsalicylat und -Gallat sich glatt durch Einwirkung berechneter Mengen Säure auf frisch gefälltes Wismuthhydroxyd darstellen lassen, auch andere basische Wismuthsalze auf diesem Wege von constanter Zusammensetzung zu gewinnen, kommen jedoch zu dem Resultate, dass die beschriebene einfache Darstellung nur zur Gewinnung von salicylsaurem, gallussaurem, para- und metakresotinsaurem und weinsaurem Wismuth anwendbar ist, während andere Wismuthsalze von constanter Zusammensetzung auf diesem Wege nicht zu erhalten sind. Speciell bei *Wismuthsubnitrat,* dem officinellen Präparate, gelang es in einem Falle zwar, durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Wismuthhydroxyd zu einem Präparate zu gelangen, welches den Anforderungen des D. A.-B. entspricht, doch verläuft der Process selbst bei Innehaltung gleicher Bedingungen nicht immer regelmässig, sondern scheint von Factoren abhängig zu sein, welche zur Zeit noch nicht genügend bekannt sind.

Bei der Prüfung eines *Bismutum carbonic. mittelst Zinnchlorürlösung auf Arsengehalt* constatirte P. Janzen[2]) das Vorhandensein von Tellur.

Fr. Hoffmann[3]) weist darauf hin, dass, obwohl ein Tellur- (und Selen-) Gehalt in Wismuth längst beobachtet worden ist, dessen ungeachtet keine Pharmakopöe diesen bei der Prüfung auf Arsengehalt in Berücksichtigung gezogen hat. Bekanntlich ist auch der durch den Tellurgehalt verursachte knoblauchartige Geruch des Athems der Personen, welche solche Wismuthpräparate eingenommen haben, längst beobachtet worden. Die Beobachtung eines Tellurgehalts in deutschem Wismuthsubcarbonat durch Janzen lenkt von Neuem die Aufmerksamkeit auf diesen Gegen-

---

1) Arch. d. Pharm. 1894, 460. 2) Apoth. Ztg. 1894, 519.
3) Pharm. Rundsch. New-York 1894, No. 8.

stand, und sollte derselbe bei der Prüfung der gangbaren Wismuthsalze fortan in Berücksichtigung gezogen werden.

Wismuthsulfit, dieses durch Zersetzung von neutralem Wismuthnitrat mit Natriumsulfit darstellbare Präparat, wird von Cesaris und Racchetti[1]) als ein antiseptisch, gährungs- und fäulnisswidrig wirkender Stoff bei abnormen Gährungsvorgängen im Magen und Darm, auch als Wurmmittel angewendet.

Bor.

Ueber die *quantitative Bestimmung der Borsäure im Borax* s. Pharm. Ztg. 1894, 663.

Eine *Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Borsäure in den Boraten* veröffentlichte L. Barthe[2]). Zur getrennten Bestimmung der Borsäure und des Alkalis bedient sich Verfasser als Indicator einer alkoholischen Tinctur von Althaea rosea und des Phenolphtaleïns. Die Borsäure ist ohne Einfluss auf ersteren Indicator, welcher grüne Farbe zeigt in alkalischer Lösung, rothe, sobald die Flüssigkeit durch eine Mineralsäure angesäuert wird. 1. Alkalibestimmung: 10 cc der $^1/_{10}$ norm. Lösung des krystallisirten Biborates werden mit 20 cc $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure und einigen Tropfen der Stockrosentinctur gemischt. Man fügt dann $^1/_{10}$ norm. Natronlauge hinzu, bis zum Umschlag nach grün, wozu 9,8 cc verbraucht werden. Von den angewendeten 20 cc Schwefelsäure waren also 10,2 cc von dem im Biborate enthaltenen Kali verbraucht. Es enthielten also die 10 cc der untersuchten Lösung $10{,}2 \times 0{,}0031 = 0{,}03162$ g Alkali. Theoretisch müssten darin enthalten sein 0,031. Die gesammte Borsäure der 10 cc Lösung ist nun in Freiheit gesetzt. 2. Säurebestimmung: Zu 10 cc der $^1/_{10}$ norm. Natriumbiboratlösung fügt man 5 cc neutrales Glycerin, 10,2 cc $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure (die durch vorgehende Bestimmung zur vollständigen Freimachung der Borsäure ermittelte Menge) und einige Tropfen Phenolphtaleïn. Die nun freie Borsäure wird mit $^1/_{10}$ norm. Natronlauge titrirt bis zum Umschlag nach roth. Es sind zur Bildung des neutralen Borates nöthig gewesen 20,4. Also $20{,}4 \times 0{,}0062 = 0{,}12648$ Borsäure. Theoretisch müssten 0,124 gefunden werden. Das untersuchte Salz war also zweifelsohne leicht verwittert, da es etwas zuviel Alkali und Säure enthält. — Da alle natürlichen und künstlichen Borate durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium in alkalische Borate übergeführt werden können, so reduciert sich die Bestimmung der Borate auf die Bestimmung des Natriumborates. — Um den Gehalt der Borsäure in Verbandstoffen zu bestimmen, hat Verfasser als bestes Lösungsmittel Wasser + Glycerin 20 : 1 bei gewöhnlicher Temperatur vorgeschlagen. Zur Ausführung der Bestimmung bedient er sich einer $^1/_{10}$ norm. Kalilauge und des Phenolphtaleïns als Indikator. Alkohol soll dabei vermieden werden, da derselbe den

1) Bollet. Chim.-Farm. 1894, 10.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, Nr. 4.

Farbenumschlag verzögert. Auf 100 cc des Lösungsmittels ist es vortheilhaft, 1 g des zu untersuchenden Stoffes zu verwenden. In sogenannten 10 %igen Verbandstoffen aus verschiedenen Fabriken hat Verfasser nicht mehr als 3,7—4,3 % Borsäure gefunden.

Kohlenstoff.

Ueber die *chemischen und bakterientödtenden Eigenschaften der comprimirten Kohlensäure* berichtet d'Arsonval [1]). Während dieselbe im gewöhnlichen Zustande zu den schwachen Säuren zu rechnen ist, gewinnt sie bei einem Druck von 40 Atmosphären die Eigenschaften stärkerer Säuren. Sie zersetzt Jod-, Brom- und Chlorverbindungen unter Bildung von Bicarbonaten und Austritt der betreffenden Halogene, so dass man die Compression nicht nur als eine gewöhnliche Verdichtung, sondern gewissermaassen als Concentration der Säure auffassen muss. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass die Kohlensäure im verdichteten Zustande viel energischer und ganz anders auf gewisse Pilzculturen einwirkt, als in Gasform.

Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft veröffentlichten Fl. Kratchmar und E. Wiener [2]). Bekanntlich wirkt die Gegenwart freier und halbgebundener Kohlensäure entfärbend bei der Reaction von Phenolphtaleïn auf Alkalien. Hierauf basirt die neue Methode der Verfasser. Es wurden Lösungen von Natriumcarbonat einerseits und von Schwefelsäure andererseits bereitet, welche pro cc genau 1 mg Kohlensäure entsprachen. Bei der Titrirung der Natriumcarbonatlösung unter Verwendung des Phenolphtaleïns als Indicator mit der zugehörigen Schwefelsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung genau die halbe, dann beim anhaltenden Kochen genau die ganze Portion der Schwefelsäure gebraucht. Bei der Titrirung von Gemischen aus Natriumhydrat und -Carbonat besteht der gleiche Verlauf der Reaction. Wird eine solche Natronlauge zur Absorption von Kohlensäure verwendet, (die gewöhnliche Natronlauge ist meist carbonathaltig), so muss die Differenz zwischen dem Verbrauche an Schwefelsäure zur Titrirung bei gewöhnlicher Temperatur vor und nach der Kohlensäureabsorption genau der Hälfte der absorbirten Kohlensäure entsprechen. Darnach gestaltet sich das Verfahren für die Kohlensäurebestimmung der Luft wie folgt: Eine genau kalibrirte Flasche aus farblosem Glase wird mit der Luft, deren Kohlensäuregehalt zu ermitteln ist, in bekannter Weise beschickt. In diese Flasche werden 100—200 cc der Alkalihydratlösung, deren Verhältnis zu einer Schwefelsäure, von welcher 1 cc genau 1 mg Kohlensäure entspricht, unmittelbar vor dem Versuche festgestellt ist, eingetragen. Es ist zweckmässig in die Flasche auch Glasperlen oder Glasscherben zu geben, da hierdurch die Absorption der Kohlensäure gefördert

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 492.
2) Monatsh. f. Chemie etc. 1894, XV.

wird. Nach etwa halbstündigem Schütteln wird die Flasche gelüftet und, nachdem einige Tropfen der Phenolphtaleïnlösung eingebracht sind, möglichst rasch bis zur Entfärbung mit der Schwefelsäure titrirt. Betrug die Menge der bis zur Endreaction erforderlichen Schwefelsäure auf das gleiche Quantum der Alkalihydratlösung vor der Kohlensäureabsorption a, nach derselben b, so ist (a — b) × 2 gleich der Menge der in der Flaschenluft enthaltenen Kohlensäure in Milligrammen.

2. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Kalium.

Natriumkobaltnitrit, welches von H. Erdmann [1]) als ein sehr empfindliches *Reagens für Kalium- und Rubidiumverbindungen* erkannt worden ist, wird auf folgende Weise hergestellt: Man löst 30 g krystallisirtes Kobaltnitrat in 60 cc Wasser auf und fügt 100 cc concentrirte Natriumnitritlösung (= 50 g $NaNO_2$), sowie 10 cc Eisessig zu. Nach einiger Zeit findet eine Farbenänderung der Lösung sowie eine heftige Gasentwickelung (Stickoxydgas) statt. Man ist im Stande, mit Hülfe dieser Natriumkobaltnitritlösung selbst noch in Lösungen von 1 : 10000 das Kalium nachzuweisen. Zu beachten ist, dass die zu prüfende Flüssigkeit keine freien Mineralsäuren oder Essigsäure enthalten darf, weil dadurch die Reaction verhindert werden würde.

J. van Eyk [2]) hat nun weitere Untersuchungen über das *Natriumkobaltnitrit* mit besonderer Rücksicht auf seine Verwendbarkeit zum Nachweis von Kalium angestellt. Danach lässt sich aus dem Reagens durch Zusatz von 4 Volumen Spiritus (95 %) ein feiner orangefarbener, in Wasser leicht löslicher Niederschlag erhalten, der sich gegen Kalium ebenso wie das Reagens verhält, und der wahrscheinlich als das reine Natriumkobaltnitrit aufzufassen ist. Der Nachweis des Kaliums durch das Reagens oder den eben erwähnten in Wasser wieder gelösten Niederschlag wird durch die Gegenwart von Mineralsäuren oder concentrirter Essigsäure verhindert. Kaliumsulfat konnte noch in einer Lösung von 1 : 10000 deutlich nachgewiesen werden. Ammoniumsalze werden in einer Verdünnung von 1 : 2000 noch gefällt. Baryumchlorid, sowie Verbindungen des Cadmiums, Wismuths, Zinns und Strontiums geben erst in concentrirteren Lösungen, d. i. mehr als 50 %igen, Niederschläge mit dem Reagens. Zink-, Mangan-, Blei-, Calcium- und Kupfer-Verbindungen ergaben auch in concentrirteren Lösungen keine Reaction. Für quantitative Zwecke ist das Reagens vorläufig nicht verwendbar, weil die Zusammensetzung des gefällten Kaliumkobaltnitrits noch nicht genügend feststeht. Die Gegenwart grosser Mengen Natriumchlorid konnte

1) Arch. d. Pharm. 1894, 22.
2) Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie 1894, Mai.

den Nachweis sehr kleiner Mengen Kalium nicht merkbar hindern. Was die Empfindlichkeit des Natriumkobaltnitrits anbetrifft, so wurde schon oben erwähnt, dass dasselbe Kalium noch in Lösungen von 1 : 10000 anzeigt, während die Empfindlichkeitsgrenze für Weinsäure bei 1 : 220, für Platinchlorid bei 1 : 205, für Pikrinsäure bei 1 : 300—400 liegt.

Um *Aetzkali oder Aetznatron haltbar aufzubewahren,* empfiehlt Lecoge im Chem. and Drugg.[1]), jedes Stängelchen in geschmolzenes Paraffin zu tauchen. Zum Auflösen des Aetzalkalis zur Bereitung von Lauge verwendet man warmes Wasser, worin das Paraffin schmilzt; nach dem Erkalten kann es als obenaufschwimmende feste Schicht entfernt werden.

Ueber die *Darstellung des Liquor Kalii arsenicosi* berichtete C. Lonnes[2]). Beim Erhitzen der concentrirten Kaliumcarbonatlösung mit der arsenigen Säure bis zur Auflösung wird bei den vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Mengenverhältnissen nur ein sehr geringer Theil des Kaliumcarbonats zersetzt, es entsteht also auch nur wenig arsenigsaures Salz, wie Verf. durch entsprechende Versuche festgestellt hat. Etwa gebildetes und durch Erhitzen nicht zersetztes doppeltkohlensaures Kalium wirkt nachher auf das bereits gebildete arsenigsaure Kalium in der Weise zersetzend ein, dass sich Kaliumcarbonat und Arsenigsäure wieder zurückbilden. Man erhält also eine Auflösung, die in 100 Th. etwa 0,9 Th. unverändertes K_2CO_3 enthält. Dieser Gehalt an K_2CO_3 verursacht mit dem zugesetzten Melissengeist (wahrscheinlich auch mit dem von der Pharmakopöecommission jetzt vorgeschlagenen Lavendelspiritus (?)) nach längerem Stehen die Gelbfärbung der Flüssigkeit. Ein mit Säure neutralisirter oder angesäuerter Liquor bleibt jahrelang farblos. Um nun die Neutralisation der Flüssigkeit leicht zu erreichen und den Zusatz eines Indicators zu umgehen, verfährt man am besten so, dass man in einer gemessenen Menge Normalkalilauge die Arsenigsäure löst und nachher die äquivalente Menge Normalsalzsäure zusetzt. Man erhält so eine Lösung, die nebenher statt des stark alkalischen Kaliumcarbonats neutrales Chlorkalium enthält. Die Klärung der Lösung kann in der Weise bewirkt werden, dass man dieselbe mit trockenem, vorher gut gewaschenem Talcum schüttelt und nach etwa 24stündigem Stehen filtrirt. Für ein derartiges Präparat bringt Verf. die Bezeichnung Liquor arsenicalis und folgende Vorschrift in Vorschlag:

Gepulverte arsenige Säure (Anhydrid)	1 g
löse man durch Erhitzen in Normalkalilösung	10 cc
füge nach dem Erkalten Wasser	40 g
Melissengeist (oder beliebig anderen Spiritus)	15 g
Normalsalzsäure	10 cc
zu und bringe dann mit Wasser auf das Gesammtgewicht von	100 g

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 298.
2) Pharm. Ztg. 1894, 90.

Kaliumbicarbonat. Es ist die Aufnahme einer *Prüfung auf Monocarbonat* in das D. A. B. angeregt. Eine solche ist s. Z. von der Commission des deutschen Apother-Vereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bereits für das jetzige Arzneibuch in Vorschlag gebracht, jedoch ohne Erfolg. Thatsächlich hat ein geringer Monocarbonatgehalt für dieses Salz, das als solches keine arzneiliche Verwendung findet, auch nicht die Bedeutung wie bei Natr. bicarbonic. Ein grösserer Gehalt aber ist durch die Forderung ausgeschlossen, dass das Kalium bicarbonic. völlig trockene Krystalle bilden soll.

Kaliumbromid. Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Kalium bromatum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Weisse, würfelförmige, glänzende, luftbeständige, in 2 Theilen Wasser und in etwa 200 Theilen Weingeist lösliche Krystalle. „Wird eine“ wässerige Lösung „derselben“ (1 = 20) mit wenig Chlorwasser und Chloroform versetzt und geschüttelt, so „scheidet sich das Chloroform in der Ruhe mit gelbbrauner Farbe ab“; mit Weinsäurelösung vermischt, giebt „obige Lösung“ nach einiger Zeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Das Salz muss die Flamme von Beginn an violett färben. Zerriebenes Kaliumbromid darf von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb „gefärbt werden“ und befeuchtetes rothes Lakmuspapier nicht sofort violettblau färben.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch verdünnte Schwefelsäure verändert werden.

„Werden“ 5 cc dieser wässerigen Lösung mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt, „so darf zugesetzte“ Stärkelösung nicht „gefärbt werden“.

20 cc derselben Lösung dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

10 cc einer wässerigen Lösung (3 g = 100 cc) des bei 100° getrockneten Kaliumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 25,4 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Entsprechend den zu dem Artikel Natr. bromat. (s. dieses) gemachten Vorschlägen sind hier die analogen Veränderungen in Vorschlag gebracht.

Kaliumcarbonat. Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Kalium carbonicum crudum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

„Ein“ weisses, trockenes, in 1 Theile Wasser fast lösliches, alkalisch reagirendes Salz. Die wässerige Lösung „desselben“ braust, mit Weinsäurelösung übersättigt, auf und lässt einen weissen, krystallinischen Niederschlag fallen.

In 100 Theilen „enthalte die Pottasche“ mindestens 90 Theile Kaliumcarbonat, „1 g derselben“ soll „daher“ zur Sättigung mindestens 13 cc Normal-Salzsäure erfordern.

Die Gehaltsforderung ist statt im beschreibenden Theile am Ende des Artikels aufgeführt.

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 609. 2) Apoth. Ztg. 1894, 609; Aenderungen durch „ “ angedeutet. 3) ebenda.

Kaliumchlorat. Elektrolytische Darstellung von Kaliumchlorat. Eine concentrirte auf 80° erwärmte Chlorkaliumlösung wird nach Haeussermann und Naschold[1]) unter fortwährendem Zufluss von so viel Kalilauge, dass die Mischung schwach alkalisch reagirt, der Elektrolyse unterworfen, wobei als Kathode Graphit, als Anode Platin (vielleicht auch Blei) Anwendung findet. Die Anodenflüssigkeit wird eingedampft, das auskrystallisirte Salz mit kaltem Wasser gewaschen und umkrystallisirt; die chlorkaliumhaltigen Mutterlaugen und die Waschwässer werden abermals der Elektrolyse unterworfen.

Bailly[2]) hat festgestellt, dass die *Alkalichloride mit Wasserdämpfen flüchtig sind.*

Kaliumdichromat. Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Kalium dichromicum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Dunkelgelbrothe Krystalle, „welche" in 10 Theilen Wasser löslich „sind und" beim Erhitzen zu einer braunrothen Flüssigkeit schmelzen.

Die wässerige Lösung (1 = 20) röthet blaues Lackmuspapier; sie färbt sich beim Erhitzen mit 1 Raumtheile Salzsäure unter allmählichem Zusatze von Weingeist grün.

Die mit Salpetersäure stark angesäuerte wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Baryumnitrat-, noch „in der Siedehitze" durch „einige Tropfen" Silbernitratlösung verändert werden, die mit Ammoniakflüssigkeit versetzte wässerige Lösung darf sich, auf Zusatz von Ammoniumoxalatlösung, nicht trüben.

Vorsichtig aufzubewahren.

Begründung: Bei der Prüfung auf Chloride ist Siedehitze und Beschränkung der Silbernitratlösung vorgeschrieben, um den störenden Einfluss sich ausscheidenden Silberchromates zu vermeiden.

Zur *Selbstdarstellung von Kaliumjodid* mittels der Eisenmethode giebt Ronde[4]) folgende praktische Vorschrift:

3 kg Eisenspähne (möglichst frei von Kupferabfällen), 0,3 Kalilauge oder rohe Soda und 3 Liter destillirtes Wasser setzt man in einer Porzellanschale einen Tag auf den Dampf, rührt zuweilen um und ergänzt das verdampfende Wasser. Falls das Eisen nicht zu schmutzig ist, genügt einmalige Behandlung, im anderen Falle muss das Reinigungsverfahren wiederholt werden. Unter der Wasserleitung wird mit den Händen so lange durchgearbeitet und ausgewaschen — 5 Minuten — bis das ablaufende Wasser nicht mehr gefärbt ist. Da kein Alkali mehr vorhanden, so wird nur noch dreimal in derselben Schale und nicht auf einem Trichter mit destillirtem Wasser nachgewaschen. Nach Vertheilung des Eisens in 2 irdene Töpfe von 20—30 Liter Inhalt fügt man je 12—15 Liter Wasser resp. Nachlauf von der letzten Bereitung zu und trägt viermal täglich $^1/_2$ kg rohen, grob gepulverten Jods in jeden Topf ein; öfteres Rühren mit einem Glasstabe nach dem jedesmaligen Eintragen ist nothwendig. In jeden Topf trägt man 6 kg Jod ein, so dass folgendes Verhältniss vorhanden ist: 1 Theil Eisen, 4 Jod und 8—10 Wasser. Zur Fällung setzt man einen grossen eisernen

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 399. 2) Chem. Centralbl. 1894. II. 145. 3) Apoth. Ztg. 1894, 609; Aenderungen durch „ " angedeutet. 4) Pharm. Ztg. 1894, 413.

Kessel auf freies Feuer und bringt 9,3 kg — theoretisch 9,45 — Kal. bicarb. in gleichen Theilen Wasser unter Umrühren mit einem eisernen Spatel in Lösung. Bevor letztere vollendet, beginnt man schon mit dem Eintragen der Eisenlösung, gleichgültig ob Ferrojodid oder Ferroferrijodid. Nachdem die handgrossen Blasen der entweichenden Kohlensäure verschwunden, hält man die Mischung noch einige Zeit im ruhigen Kochen, wodurch der Niederschlag compacter wird. Den kritischen Punkt bildet die Neutralisation. Die erste Prüfung pflegt man durch Eintauchen von Reagenspapier in die schwarzbraune Lösung vorzunehmen. Falls das Jodkalium noch sauer sein sollte, so sorgt man zunächst für einen kleinen Ueberschuss an Alkali, den man dann mit reservirter Eisenjodürlösung event. mit freiem Jod möglichst neutralisirt. Lege artis ist die Neutralisation vollendet, wenn empfindliches rothes und blaues Lackmuspapier zugleich in das Filtrat getaucht oder besser hineingelegt innerhalb fünf Minuten keine Veränderung zeigen, von da ab bei demselben eine Spur zum bläulich-violetten Uebergange wahrzunehmen ist. Dass die filtrirte Lösung keine Eisenreaction mehr giebt, wird als selbstverständlich vorausgesetzt. Zur Trennung der Jodkaliumlösung vom Eisenoxyd bedient man sich eines grossen leinenen Spitzbeutels. Nach freiwilligem Durchlaufen wirft man den Inhalt in den Kessel zurück, rührt mit 10 Liter Wasser an und kolirt mit Wasser nachwaschend, bis die gesammelte Kolatur 30—35 Liter beträgt, welche man in 3—4 Flaschen vertheilt. Der schlammartige Niederschlag des Eisenoxyds wird mit Wasser so lange ausgewaschen, bis fast keine Silberreaction mehr eintritt. Die Flüssigkeit dient zur nächsten Jodlösung, während der Eisenniederschlag keine Verwendung findet. Behufs Entfernung fremder Metalle (insbesondere Kupfer) leitet man in die Jodkaliumlösung Schwefelwasserstoff ein und dampft nach vollständiger Ausfällung der Metalle das durch fein vertheilten Schwefel opalisirende Filtrat zur Verjagung des H_2S ein, wodurch sich gleichzeitig der Schwefel leicht — bei Jodnatrium schwer — abscheidet. Nach nochmaliger Filtration überzeugt man sich wieder von der möglichst genauen Neutralisation, da bei reichlicher Kupferfällung durch frei gewordene Jodwasserstoffsäure die Lösung sauer reagiren kann. In diesem Falle sättigt man mit wenigen Tropfen Liq. Kal. carbon. Sollte aber der Fall eintreten, dass die Lösung in Folge irgend eines Missgeschickes zu alkalisch geworden wäre, so neutralisirt man mit extemporirter Jodwasserstoffsäure, welche auch bei den letzten Mutterlaugen event. Verwendung finden kann. Zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure bringt man 10 g Jod und 100 g Wasser in ein Becherglas, leitet H_2S unter Umrühren bis zur Entfärbung — $^1/_4$ Stunde — ein, erhitzt bis zur Verjagung des letzteren, filtrirt vom reichlichen Schwefelniederschlage ab und verwendet die jodwasserstoffsaure Lösung zur Neutralisation. Nachdem die Jodkaliumlösung bis zur Krystallhaut eingedampft ist, wird der Dampf abgestellt, die heisse Lösung zur Erzielung grösserer Krystalle mit warmen Glasplatten bedeckt und allmählich erkalten gelassen. Das Salz sammelt man auf einem Trichter und spült es mit Wasser ab. Kleine Krystalle pflegt man abzusieben und umzukrystallisiren. Nach obiger Vorschrift ist selbst die letzte Mutterlauge nur äusserst schwach alkalisch und nicht correcturbedürftig, so dass sie fast vollständig verarbeitet werden kann. Es empfiehlt daher, um ein trocknes, haltbares, porzellanartiges Salz darzustellen, längeres Erwärmen in einem Raume von 120—150°; steht dieser nicht zur Verfügung, so genügt allenfalls zwei- bis dreitägiges Erhitzen auf vollem Dampfe in höchstens 4 cm dicker Schicht unter öfterem Umrühren mit einem Porzellanspatel. Haftet das Salz dann nicht mehr aneinander, sondern klingt es bereits metallisch, so trocknet man es noch 1—2 Wochen bei möglichst hoher Temperatur im Trockenschranke und füllt es kalt — nie warm — in kalte Gefässe. — An der Prüfung des Jodkalium nach dem D. A.-B. bemängelt Ronde, dass danach noch ein alkalisches Präparat zugelassen wird, während neutrales Salz leicht darzustellen sei. Eine neutrale Lösung 1:10 oder 1:20 kann man verlangen. Ferner sei die Prüfung auf jodsaures Kalium umzuändern, da die Farbe der blauen Jodstärke bei jedem

Jodkalium auftrete, indem durch Lösen des Salzes ohne Schütteln bei Verwendung kleiner Krystalle mehr Luft in die Lösung gelange, als ursprünglich in dem Wasser vorhanden war. Umzuändern wäre die Ausdrucksweise S. 166: „Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung 1 : 20" in: „Die frisch bereitete Lösung 1 : 20 aufgekocht und wieder erkaltet darf bei alsbaldigem Zusatze von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort färben."

J. Kn.[1]) schlägt vor, an Stelle der schwierig auszuführenden Neutralisation beim Eintragen der Jodeisenlösung in die Kaliumbicarbonatlösung letztere im Ueberschuss zu verwenden und nach dem Filtriren freie Jodwasserstoffsäure zuzusetzen; letztere stellt man am besten folgendermaassen ex tempore dar: Man löst 1 g Kaliumjodid in 10 g Weingeist, mischt diese Lösung mit einer Lösung von 0,9 g Weinsäure in 10 g Weingeist und filtrirt direct in die Jodkaliumlösung. Da ein Ueberschuss von Jodkalium verwendet ist, so kommt auch keine Weinsäure mit in die Flüssigkeit.

Matteo Spica[2]) weist auf die Zufälligkeiten hin, welchen die in der italienischen Pharmakopöe ebenso wie im D. A.-B. aufgenommene *Prüfung des Jodkalium* auf jodsaures Kalium mit verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung ausgesetzt ist, und macht hierzu den Vorschlag, die Schwerlöslichkeit des Baryumjodats, welches sich erst in 1736 Th. Wasser von 15° C. löst, zu dieser Prüfung zu benutzen. Versetzt man eine Lösung jodathaltigen Jodkaliums mit einem Tropfen Normal-Chlorbaryumlösung, so erfolgt Trübung und in einer Lösung von 10 g Jodkalium in 50 cc Wasser erfolgt die Trübung noch bei einem Gehalte von 0,0002 Jodat, so dass also 0,002 % nachweisbar sein würden. Die Unterscheidung von Sulfat geschieht mittelst Salzsäure, in welcher Baryumjodat löslich ist. Natürlich wird die Einwirkung auf das Baryumsalz durch das etwaige Vorhandensein von Sulfaten und Carbonaten beeinträchtigt.

Ueber den *Nachweis einiger Verunreinigungen und Verfälschungen des Jodkaliums durch eine Reaction* berichtet G. Griggi[3]). Versetzt man Kaliumjodidlösung mit einer Bleisalzlösung, so bildet sich bekanntlich gelbes, in Wasser sehr schwer lösliches Bleijodid. Dieses Bleijodid ist in Alkohol vollkommen unlöslich. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Kaliumjodid mit einer alkoholischen Lösung neutralen Bleiacetats, so fällt das Bleijodid vollständig aus, während Kaliumacetat in Lösung bleibt. Enthält das Kaliumjodid Verunreinigungen, wie Kaliumbromid, Kaliumjodat, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumcyanid, Natriumchlorid, Natriumnitrat, so werden neben Bleijodid, die den betreffenden Säuren entsprechenden Bleiverbindungen entstehen. Diese sind mit Ausnahme des Bleibromids in Alkohol unlöslich und ausnahmslos weiss gefärbt. Bei Gegenwart der genannten Verunreinigungen bildet sich daher über dem gelben Niederschlag von Bleijodid, dessen schöne Färbung übrigens durch

1) Pharm. Ztg. 1894, 441. 2) Gazz. chimic. Ital. I. 91.
3) Bollettino Chimico-Farmaceutico 1894, 12.

die Verunreinigungen auch beeinträchtigt wird, eine weissliche Schicht, bestehend aus den Bleiverbindungen der Verunreinigungen. Zur Ausführung der Reaction löst man 1 g Kaliumjodid und 1 g Bleiacetat in je 50 cc absoluten Alkohols und bringt die filtrirten Lösungen zusammen.

Zur *Bestimmung des Reinheitsgrades, also des Procentgehaltes des Jodkaliums,* verwendet Curtman[1]) Thalliumchlorid (Tl Cl = 239,07). Zu der Jodkaliumlösung setzt man $^1/_{100}$-Thalliumchloridlösung, bis kein Thalliumjodid mehr ausfällt, was durch nachstehende Tüpfelprobe zu erkennen ist. Auf eine Milchglasplatte giebt man Tropfen von 10%iger Palladiumchloridlösung und lässt diese dort eintrocknen; beim Aufbringen der zu titrirenden Flüssigkeit auf diese Stellen entsteht ein brauner Fleck, so lange noch Jodid in Lösung ist.

Kaliumnitrat. Ueber *perchlorathaltigen Salpeter* berichtet C. Haeussermann[2]). Derselbe untersuchte eine Anzahl von Proben „reinen" Kalisalpeters und fand dieselben ausnahmslos perchlorathaltig. Die Proben enthielten nur Spuren von Chlorid und entsprachen im Uebrigen den Anforderungen des D. A.-B. Die Frage, in welcher Weise das Perchlorat in den Salpeter gelangt, ist dahin zu beantworten, dass der zur Herstellung des Conversionssalpeters dienende Chilisalpeter bereits Perchlorat enthält, welcher sich mit Chlorkalium zu schwerlöslichem Kaliumperchlorat umsetzt und mit dem Kaliumnitrat ausfällt. Die Gegenwart von Perchlorat in dem gewöhnlichen, 0,5—1,5% NaCl enthaltenden Chilisalpeter ist die Ursache, dass die beim Destilliren mit Schwefelsäure zuletzt übergehenden Salpetersäurepartien die chlorreichsten sind, da Perchlorate durch Schwefelsäure erst über 100° zersetzt werden.

Auch A. Hellich[3]) fand Kalisalpeter durch Perchlorat verunreinigt.

Zur *Reinigung des Salpeters von überchlorsaurem Kali* empfiehlt V. Panatovic[4]) Abkühlen einer Lösung von 48° B. unter Umrühren bis auf 25° C. und öfteres Auswaschen der erhaltenen Krystalle, wodurch man aus Salpeter mit mehr wie 0,5% Perchlorat nur noch spurenweise verunreinigten erhält. Die bis 1,5% Perchlorat haltenden Laugen müssen wieder auf 48° C. eingedampft und der bei 25° C. ausgeschiedene Salpeter muss wie der oben erwähnte von 0,5% Perchloratgehalt behandelt werden.

Natrium.

Im *käuflichen Aetznatron* fand Robinson[5]) 0,0376% *Vanadsäure*, entsprechend 0,0211% Vanadin. Derartiges Aetznatron

1) Jour. Amer. Chem. Soc. 1894, 678 durch Pharm. Centralh. 1894, 673.
2) Chem. Ztg. 1894, 1206. 3) Chem. Ztg. 1894, 495.
4) Chem. Ztg. 1894 1567. 5) Chem. News 1894, 199.

giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen purpurrothen Niederschlag.

Natriumbicarbonat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat folgende Fassung des Artikels *Natrium bicarbonicum* in Vorschlag gebracht:

Weisse, luftbeständige Krystallkrusten, oder ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach alkalischem Geschmacke. „Natriumbicarbonat bedarf zur Lösung 14 Theile“ Wasser, in Weingeist „ist es nicht löslich“. Beim Erhitzen giebt „es einen alkalischen Rückstand, beim Uebergiessen mit Säuren zeigt es lebhaftes Aufbrausen“.

Die durch das Salz gelb gefärbte Flamme „darf, wenn“ sie durch ein Kobaltglas betrachtet „wird, nur vorübergehend roth erscheinen“.

1 g Natriumbicarbonat „darf beim Erhitzen“ im Probierrohre Ammoniakgeruch nicht entwickeln. „Von“ 100 Theilen des zuvor über Schwefelsäure getrockneten Salzes „sollen“ nach dem Glühen nicht mehr als 63,8 Theile „zurückbleiben“.

Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung des Natriumbicarbonats (1 = 50) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Baryumnitratlösung „nur“ schwach opalisirend getrübt werden. Die mit Salpetersäure „übersättigte, wässerige“ Lösung (1 = 50) „muss“ klar sein und „darf durch“ Silbernitratlösung „erst“ nach zehn Minuten eine „Trübung erleiden“; durch Eisenchloridlösung darf sie nicht „geröthet“ werden.

Die bei einer 15° nicht übersteigenden Wärme ohne Umschütteln „hergestellte“ Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20 cc Wasser darf von 3 Tropfen Phenolphthaleïnlösung sofort „nur so schwach geröthet werden, dass sie durch“ 0,2 cc Normal-Salzsäure „wieder entfärbt wird“.

Begründung: Es gelang nicht, vorschriftmässiges Natriumbicarbonat in weniger als 14 Theilen Wasser bei 15° zu lösen, wenn dabei das Entweichen von Kohlensäure verhindert wurde. Die Angabe, dass das Salz beim Erhitzen Kohlensäure abgiebt, widerstreitet dem in dem Arzneibuche sonst durchgeführten Grundsatze, Körper, die bei Reactionen zur Erscheinung kommen, nicht zu benennen. Der Untersuchende müsste sich doch in diesem Falle erst überzeugen, dass wirklich Kohlensäure beim Erhitzen des Salzes entweicht. Da eine vorübergehende Röthung der durch ein Kobaltglas betrachteten Flamme gestattet ist, so können die Worte „gar nicht, oder doch“ fortfallen. Ebenso darf man im letzten Absatz des Artikels die Forderung „darf nicht geröthet werden“ nicht stellen, wenn man doch eine Röthung gestatten will.

Die *Prüfung des Natriumbicarbonats* auf Ammongehalt durch Erhitzen im Probirglase, oder, wie es die Pharm. Austr. vorschreibt, durch Erhitzen mit Natronlauge, lässt nicht unerhebliche Mengen davon unentdeckt, und Gehe u. Co.[2]) möchten behaupten, dass die Zunge ein feineres Reagens bei der Prüfung auf Ammongehalt sein könne als die Nase. Will man aber von beiden absehen, so empfiehlt sich entweder Nessler's Reagens oder, was vielleicht noch vorzuziehen ist, die in Pharm. Germ. II befindliche Biltz'sche Quecksilberchloridprobe, allerdings nur zum

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 186; Aenderungen durch „ “ angedeutet (s. auch Natriumcarbonat). 2) Handelsber. 1894. April.

Nachweise des Ammons, nicht auch des Monocarbonats; für dieses wird die Phenolphthaleïnprobe vortheilhaft beizubehalten sein. Ist neben Ammoniaksalz auch Monocarbonat vorhanden, so kann die Quecksilberprobe sowohl auf Ammoniak wie auch auf Soda versagen, weil die eine Reaction die andere zu verzögern, zu verdecken oder ganz aufzuheben im Stande ist. Bei verhältnissmässig grossem Gehalte an Ammoniaksalz entsteht nur der weisse Niederschlag von Quecksilberamidochlorid, bei Anwesenheit kleinerer Mengen neben vielem Monocarbonat kommt der rothe Niederschlag viel später. Die Phenolphtaleïnreaction füllt diese Lücke aus. — Löst man unter den bekannten Kautelen 1 g des Bicarbonats in Wasser und giesst die Lösung in ein Probirrohr, worin sich 3 cc Quecksilberchloridlösung befinden, so darf, wenn das Bicarbonat ammoniakfrei ist, nicht sofort eine weisse Trübung oder ein weisser Niederschlag entstehen. Auch die Probe auf Chlor im Deutschen Arzneibuche und der Pharm. Austr. entspricht nicht mehr den Anforderungen, die man nach den Leistungen der Fabrikanten zu stellen berechtigt ist. Die Verdünnung der Lösung (1 = 50) lässt eine beträchtliche Verunreinigung zu, so dass das technische Salz des Handels diese Probe mit Leichtigkeit aushält. Die Fassung der Pharm. Germ. II war vorzuziehen; nach ihr durfte die Opalescenz nicht eher als nach 10 Minuten auftreten, während jetzt die Lösung nach 10 Minuten nicht mehr als eine weissliche Opalescenz zeigen darf. Die österreichische Pharmakopöe schreibt überhaupt kein Lösungsverhältniss vor, gestattet aber einen nicht unbeträchtlichen Chlorgehalt, wenn sie sagt: „argento nitrico parum non nisi lactescat". So kommt es, dass, speciell in Oesterreich, Natriumbicarbonat mit einer gewissen Berechtigung als Pharmakopöewaare zu einem auffallend niedrigen Preise ausgeboten werden kann, welches sich bei genauer Prüfung als ammoniak- und chlorhaltig erweist.

Natriumborat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Borax* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Harte, „farblose, meistens weiss bestäubte" Krystalle oder krystallinische Stücke, welche sich in 17 Theilen kaltem, 0,5 Theilen siedendem Wasser und reichlich in Glycerin lösen, in Weingeist aber unlöslich sind.

„Am Platindrahte erhitzt, färbt Borax die Flamme gelb und schmilzt unter Aufblähen zu einer glasartigen Masse".

Die wässerige Lösung „reagirt alkalisch und" färbt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Curcumapapier „bräunlichroth". „Die" Färbung „tritt" besonders beim Trocknen hervor und „geht beim" Besprengen „des Papieres" mit Ammoniakflüssigkeit in blauschwarz „über".

Die wässerige Lösung (1 = 50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden und, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, welche kein Aufbrausen veranlassen darf, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisirend getrübt werden. — 50 cc der gleichen wässerigen Lösung dürfen, „nach dem Ansäuern mit Salzsäure", durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden.

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 175; Aenderungen durch „ " angedeutet.

Begründung: Es erschien zweckmässig, das Verhalten des Borax beim stärkeren Erhitzen zu erwähnen. Die charakteristische Färbung des Curcumapapieres durch Borsäure ist präciser mit bräunlichroth bezeichnet. Bei der Prüfung auf Eisen ist vorheriges Ansäuern vorgeschrieben, da mehrfach beobachtet wurde, dass stark eisenhaltiger Borax in nicht angesäuerter Lösung keine Blaufärbung mit Kaliumferrocyanidlösung gab.

Die *Löslichkeit von Borax in Wasser* soll durch einen Zusatz von Zucker erhöht werden. Durch Zuckerzusatz sollen auch die Lösungen des arabischen Gummis, welche bei Gegenwart von Borax gelatiniren, wieder leicht flüssig werden[1]).

Natriumtetraborat erhalten durch Lösen äquivalenter Theile von Borax und Borsäure in kochendem Wasser, aus dem, beim Erkalten das Salz in kleinen Krystallen ausschiesst, wird von Jaenicke gegen chronische purulente Affectionen des Ohres warm empfohlen. Völlig neutral, selbst concentrirt gelöst, weder reizend noch giftig, wirkt es ausgezeichnet desinficirend und beseitigt schon nach wenig Ausspritzungen den Eitergeruch[2]).

Natriumbromid. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Natrium bromatum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

„Ein“ weisses, krystallinisches, in 1,2 Theilen Wasser und in 10 Theilen Weingeist lösliches Pulver. „Wird eine“ wässerige Lösung „desselben“ mit etwas Chlorwasser und Chloroform „versetzt und“ geschüttelt, „so scheidet sich das Chloroform in der Ruhe mit gelbbrauner Farbe ab“.

Durch ein Kobaltglas betrachtet, darf die durch Natriumbromid gelb gefärbte Flamme nur vorübergehend roth gefärbt erscheinen. Zerriebenes Natriumbromid darf von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort „gelb gefärbt werden“ und befeuchtetes rothes Lackmuspapier nicht sofort violettblau färben.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung, noch durch verdünnte Schwefelsäure verändert werden.

„Werden“ 5 cc dieser wässerigen Lösung mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt, „so darf zugesetzte“ Stärkelösung nicht „gefärbt werden“.

20 cc derselben Lösung dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

10 cc einer wässerigen Lösung (3 g = 100 cc) des bei 100° getrockneten Natriumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 29,3 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.

„100 Theile Natriumbromid sollen mindestens 95 Theile wasserfreies Salz enthalten.“

Begründung: Das Natriumbromid des Arzneibuches bedarf 10 Theile Weingeist zur Lösung. Die Forderung, dass das Natriumbromid mindestens 95 Theile wasserfreies Salz enthalten soll, ist aus dem beschreibenden Texte fortgelassen und unter die Prüfungsvorschriften an das Ende des Artikels gesetzt. —

---

1) Durch Pharm. Centralh. 1894, 694. 2) Apoth. Ztg. 1894, 548.
3) Apoth. Ztg. 1894, 187; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

Die Worte „gar nicht, oder doch“ sind hier aus denselben Gründen, wie bei Natrium bicarbonicum gestrichen. — Die Fassung der Prüfungen auf Natriumbromat und -carbonat ist etwas verändert, da es wohl Jedem überlassen werden kann, wie er den Versuch anstellen will. Einige andere Abänderungsvorschläge sind redactioneller Art.

E. Geissler[1]) fand, dass *Natrium bromatum* im Handel häufig von *viel höherem Wassergehalt* geliefert werde, als das Arzneibuch es gestattet. So enthielten 3 Proben anstatt höchstens 5%: 7,16, 15,0 und 17,17% Wasser. Man erhält das Salz von der Trockenheit, welche das D. A.-B. verlangt, nur sehr schwer durch Trocknen bei 100°, wohl aber bei höherer Temperatur, nämlich 120—150°, bei welcher Temperatur man in sehr kurzer Zeit zum Ziele gelangt, ohne dass eine Zersetzung oder Verflüchtigung des Natriumbromids eintritt. Die Stärke der Hygroscopicität des Bromnatriums geht aus der Thatsache hervor, dass eine Probe desselben von 4,8% Feuchtigkeitsgehalt, in offener Schale ausgebreitet, nach 3 Stunden 1,12% Wasser in einem Zimmer normaler Beschaffenheit angezogen hatte. Es geht daraus hervor, dass Bromnatrium in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss, wozu weithalsige Glasstöpselflaschen nicht einmal immer genügen. Zweckmässiger dürfte es übrigens sein — sagt Geissler — das krystallisirte Salz $NaBr + 2H_2O$, mit dem aber wahrscheinlich die bekannte Erlenmeyer'sche Mischung in Pulverform nicht hergestellt werden kann, in das Arzneibuch aufzunehmen.

Natriumcarbonat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Natrium carbonicum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Farblose, durchscheinende, an der Luft verwitternde Krystalle, welche mit 1,6 Theilen kaltem und 0,2 Theilen siedendem Wasser eine stark alkalische Lösung geben. In Weingeist ist „das Salz nicht löslich“. Mit Säuren braust es auf und färbt die Flamme gelb. In 100 Theilen enthält es 37 Theile wasserfreies Natriumcarbonat.

Die „Lösung in 50 Theilen Wasser“ darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. „Auch in der mit Essigsäure übersättigten Lösung“ darf weder Schwefelwasserstoffwasser, noch Baryumnitratlösung „eine Veränderung“ bewirken. „Die mit Salpetersäure übersättigte, wässerige Lösung (1 = 50) darf“ durch Silbernitratlösung „erst“ nach 10 Minuten getrübt werden.

Beim Erwärmen mit Natronlauge darf das Salz Ammoniakgeruch nicht entwickeln.

1 g Natriumcarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 7 cc Normal-Salzsäure erfordern.

Begründung: Die Worte „von alkalischem Geschmacke“ im Anfange des Artikels sind gestrichen, weil die Lösung gleich darauf als stark alkalisch beschrieben wird, und das den Geschmack Bedingende

[1]) Pharm. Centralh. 1894, 709. 2) Apoth. Zeitung 1894, 187; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

doch nur eine Lösung des Salzes ist. Die Worte „am Platindraht erhitzt" sind ebenfalls fortgelassen, weil dieselben überflüssig sind. Der Platindraht ist bei der Reaction ganz ohne Einfluss. Besitzt zufällig Jemand einen solchen nicht, so wird er mit einem Eisendraht ganz denselben Erfolg erzielen. Die Prüfung auf Chlorverbindungen ist, schon der Gleichmässigkeit wegen, besser in salpetersaurer Lösung vorzunehmen. Es ist in Anregung gebracht, für dieses Salz und das Natriumbicarbonat eine specielle Vorschrift zur Prüfung auf Arsen vorzuschlagen. Als solche könnte nur die Gutzeit'sche Methode, als leicht ausführbar und scharfe Resultate gebend, empfohlen werden. Alle anderen in Betracht kommenden Methoden sind umständlich oder nicht empfindlicher, als die jetzige Prüfung dieser beiden Salze in essigsaurer Lösung mit gutem Schwefelwasserstoffwasser. Will man also die Gutzeit'sche Arsenprüfung, weil sie für manche Stoffe in der That zu empfindlich ist, auch für solche Präparate ausschliessen, die völlig frei von Arsen dargestellt werden können, so dürfte die jetzige Prüfung von Natr. carbon. und bicarbon. genügen.

Dieselbe Commission[1]) hat folgenden Wortlaut für den Artikel *Natrium carbonicum crudum* empfohlen:

Farblose Krystalle oder krystallinische, an der Luft verwitternde Massen, welche mit 2 Theilen Wasser eine stark alkalische Lösung geben. Mit Säuren braust Soda auf und färbt die Flamme gelb.

„In 100 Theilen enthalte die Soda mindestens 32 Theile wasserfreies Natriumcarbonat".

Begründung: Die Worte „am Platindraht erhitzt" sind hier aus denselben Gründen, wie bei dem vorigen Artikel gestrichen. Es ist vorgeschlagen, die Anforderung der Ph. Germ. II., den Gehalt an Natriumcarbonat betreffend, wieder herzustellen, da der jetzigen Beschreibung auch ein sehr stark verfälschtes Salz entspricht.

Dieselbe Commission[2]) hat vorgeschlagen, dem Artikel *Natrium carbonicum siccum* folgende Fassung zu geben:

„Getrocknetes" Natriumcarbonat.

Natriumcarbonat wird gröblich zerrieben und hierauf, vor Staub geschützt, einer 25° nicht übersteigenden Wärme bis zur vollständigen Verwitterung ausgesetzt. Alsdann wird es bei 40—50° noch so lange getrocknet, bis es die Hälfte seines Gewichtes verloren hat und schliesslich durch ein „mittelfeines" Sieb geschlagen.

„Ein" weisses, lockeres Pulver, welches beim Drücken nicht zusammenballt und bezüglich seiner Reinheit den an Natriumcarbonat gestellten Anforderungen entspricht. 1 g „getrocknetes" Natriumcarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 14 cc Normal-Salzsäure erfordern.

Wenn Natriumcarbonat zu Pulvermischungen verordnet wird, ist das „getrocknete Salz" zu verwenden.

Begründung: Die deutsche Benennung „Entwässertes Natriumcarbonat" ist nicht gut gewählt für ein Salz, das noch 26 % Wasser enthält. Von den dafür in Vorschlag gebrachten Be-

1) Apoth. Ztg. 1894, 187; Aenderungen durch „ " angedeutet.
2) ebenda.

zeichnungen „verwittertes resp. getrocknetes Natriumcarbonat“ schien die letztere den Vorzug zu verdienen, da man unter Verwitterung einen freiwilligen, ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur eintretenden Verlust an Krystallwasser versteht. — Es erscheint richtiger, das getrocknete Natriumcarbonat durch ein mittelfeines Sieb schlagen zu lassen, als zu fordern, dass es ein mittelfeines Pulver ist; denn es ist schon an und für sich ein feines Pulver, das durch das Sieb nicht zu einem mittelfeinen wird.

Natriumchlorid. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für *Natrium chloratum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Weisse, würfelförmige Krystalle oder ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in 2,7 Theilen Wasser zu einer farblosen, Lackmuspapier nicht verändernden Flüssigkeit löst. Die Lösung giebt mit Silbernitratlösung einen weissen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag. „Chlornatrium“ färbt die Flamme gelb.

Durch ein Kobaltglas betrachtet, darf die Flamme nur vorübergehend roth erscheinen.

Die wässerige Lösung des „Salzes“ (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser, Baryumnitratlösung und verdünnte Schwefelsäure, sowie, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Ammoniumoxalat- und durch Natriumphosphatlösung nicht verändert werden.

„Werden“ 20 cc der wässerigen Lösung (1 = 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, so darf hinzugefügte Stärkelösung nicht gefärbt werden.“

20 cc „derselben Lösung des Salzes“ dürfen „durch“ 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht „verändert werden.“

Begründung: Die vorgeschlagenen Veränderungen sind theils redactioneller Art, theils betreffen dieselben Gegenstände, die schon bei den Artikeln Natrium bicarbonicum und carbonicum motivirt sind. Eine Prüfung auf Jodverbindungen dürfte auch entbehrlich sein, da diese wohl noch nie im Kochsalz gefunden sind.

Natriumjodid. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Natrium jodatum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

„Ein“ trockenes, weisses, krystallinisches Pulver, „welches“ an der Luft feucht „wird und“ in 0,6 Theilen Wasser „oder“ 3 Theilen Weingeist löslich „ist. Wird eine“ wässerige, mit wenig Chlorwasser „versetzte Lösung des Salzes“ mit Chloroform geschüttelt, „so wird dieses“ violett „gefärbt“. „Natriumjodid“ färbt die Flamme gelb.

Durch ein Kobaltglas betrachtet, darf die Flamme nur vorübergehend roth erscheinen.

„Wird das zerriebene Salz“ auf „feuchtes“ rothes Lackmuspapier „gelegt“, so darf dieses nicht sogleich violettblau „gefärbt werden“.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden. „Wird sie“ mit einem Körnchen Ferrosulfat, einem Tropfen Eisenchloridlösung „und etwas“ Natronlauge gelinde erwärmt, „so darf sie“ beim Uebersättigen mit Salzsäure „keine blaue Farbe annehmen“.

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 187; Aenderungen durch „ “ angedeutet.
2) Apoth. Ztg. 1894, 196; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) darf, „nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure versetzt worden, hinzugefügte Stärkelösung" nicht sofort färben.

20 cc der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 cc Natronlauge „und" je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, so darf sich Ammoniakgeruch nicht entwickeln.

„Wird eine Lösung" von 0,2 g getrocknetem Natriumjodid in 2 cc Ammoniakflüssigkeit mit 14 cc Zehntel-Normal-Silberlösung vermischt, so darf „die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit", nach Uebersättigung mit Salpetersäure, innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt, noch dunkel gefärbt erscheinen.

„Das Salz soll in 100 Theilen nicht mehr als 5 Theile Wasser enthalten."

Vorsichtig aufzubewahren.

Begründung: Die Veränderungsvorschläge betreffen theils eine anderweitige Fassung des Artikels, theils sind es dieselben, die schon bei Natrium bicarbonicum und carbonicum motivirt sind. Die Forderung, dass das Natriumjodid mindestens 95 % wasserfreies Salz enthalten soll, ist in etwas anderer Fassung aus dem beschreibenden Theile unter die Prüfungsvorschriften versetzt.

Natriumnitrat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Natrium nitricum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Farblose, durchsichtige, rhomboëdrische, an trockener Luft unveränderliche Krystalle von kühlend salzigem, bitterlichem Geschmacke, welche „sich" in 1,2 Theilen Wasser, „aber erst" in 80 Theilen Weingeist „lösen". Beide Lösungen sind neutral. „Wird" die wässerige Lösung mit Schwefelsäure und überschüssiger Ferrosulfatlösung gemischt, so färbt „sie" sich braunschwarz. „Natriumnitrat färbt die Flamme gelb".

„Wird die gelbe Flamme durch" ein Kobaltglas betrachtet, „so darf sie" nur vorübergehend roth erscheinen.

Die wässerige Lösung „des Salzes" (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Ammoniumoxalat- oder Natriumphosphatlösung verändert werden. Silbernitrat- und Baryumnitratlösung dürfen „sie" innerhalb 5 Minuten nicht verändern.

„Wird sie" mit verdünnter Schwefelsäure „vermischt, so darf zugesetzte" Jodzinkstärkelösung nicht sofort blau gefärbt werden.

20 cc „derselben" Lösung „des Salzes" dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht „blau gefärbt" werden.

Begründung: Für die Löslichkeitsangabe des Natriumnitrats in Weingeist sind die Zahlen 1:51, 80 und 105 in Vorschlag gebracht. Die letztere ist wohl zu hoch, die beiden anderen sind durch den Versuch, jedoch auf verschiedenen Wegen ermittelt. Die erste Zahl wurde durch Wägung des nach 24-stündigem Stehen aus einer heiss bereiteten Lösung (1:50) ausgeschiedenen Salzes bestimmt, die zweite durch directe Lösungsversuche ermittelt. Für den Wortlaut des Arzneibuches scheint die zweite Zahl den Vorzug zu verdienen. Die Beibehaltung einer Angabe über die Löslichkeit des Salzes in Weingeist dürfte einigen Werth haben gegenüber der fast völligen Unlöslichkeit des Kaliumnitrates in Weingeist. Die übrigen Vorschläge be-

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 196; Aenderungen durch „ " angedeutet.

treffen redactionelle und einige schon mehrfach erwähnte Veränderungen.

Natriumphosphat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Natrium phosphoricum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Farblose, durchscheinende, in 5,8 Theilen Wasser „lösliche" Krystalle von schwach salzigem Geschmacke, „welche" an trockener Luft „verwittern und bei 40° schmelzen."

Die wässrige Lösung „reagirt alkalisch und" giebt mit Silbernitratlösung einen gelben, beim Erwärmen sich nicht bräunenden, in Salpetersäure und Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag.

„Natriumphosphat" färbt die Flamme gelb. Durch ein Kobaltglas betrachtet, „darf die Flamme" nur vorübergehend roth erscheinen.

Wird 1 g zerriebenes und „entwässertes" Natriumphosphat mit 3 cc Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf „diese Mischung" im „Verlaufe" einer Stunde eine „braune" Färbung nicht „annehmen".

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht „gefärbt" werden. „Wird sie" mit Salpetersäure angesäuert, „so" darf sie nicht aufbrausen und „sodann weder" durch Baryumnitrat- „noch durch" Silbernitratlösung „binnen" 3 Minuten „eine Veränderung erleiden."

Begründung: Die Krystalle selbst reagiren nicht alkalisch, sondern deren Lösung. Auch hier, wie bei anderen Natriumsalzen, ist das „Erhitzen am Platindraht" als völlig entbehrlich, fortgelassen. Da nicht jede, durch Zinnchlorürlösung bewirkte Färbung auf Arsen zurückzuführen ist, so wurde diese präciser als „braune" bezeichnet. Es wurde ausserdem das vorher entwässerte Salz für die Prüfung auf Arsen vorgeschlagen, da dieses bei allen Salzen, welche viel Krystallwasser enthalten, sicherer ist. Die Prüfung auf Chloride und Sulfate hat eine etwas andere Fassung erfahren, da offenbar gesagt werden soll, dass die betreffenden Reagentien in den ersten 3 Minuten ohne sichtbare Wirkung sein sollen und erst nach Ablauf dieser Frist eine Opalisierung eintreten darf, was aus der Fassung des Arzneibuches nicht deutlich hervorgeht.

Natriumpersulfat. Darstellung von festem überschwefelsaurem Natrium. D. R.-P. 77340 für R. Löwenherz in Amsterdam. Ueberschwefelsaures Natrium bildet sich, wenn man in concentrirte Natronlauge festes Ammoniumpersulfat einträgt, welches sich in der Natronlauge auflöst und unter Entwicklung von Ammoniak in Natriumpersulfat umsetzt. Aus der so entstehenden concentrirten Lösung kann das Persulfat mit Leichtigkeit durch Behandeln im Vacuum oder durch theilweises Verdunsten des Wassers bei nicht zu hoher Temperatur oder durch Zusatz von Alkohol auskrystallisiren. An Stelle der concentrirten Natronlauge kann auch eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat verwendet werden. Das Natriumpersulfat kann auch erhalten werden, wenn man krystallisirte Soda in fester Form mit festem Ammoniumpersulfat zusammenreibt, wobei sofort ein Brei entsteht und die genannte Umsetzung eintritt. Das Natriumpersulfat ist im Gegen-

1) Apoth.-Ztg. 1894, 196; Aenderungen durch „ " angedeutet.

satz zu dem Kaliumsalz in Wasser so leicht löslich, wie das Ammoniumsalz, ist im trocknen Zustande sehr beständig und zersetzt sich beim Glühen unter Zurücklassen von Natriumsulfat. Es oxydirt sehr stark und kann mit Vortheil für die Bleicherei, für Titrirzwecke und speciell für medicinische Zwecke, sowie als Antisepticum verwendet werden.

Natriumsulfat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Natrium sulfuricum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Farblose, verwitternde, leicht schmelzende Krystalle, welche in 3 Theilen kaltem Wasser, in 0,3 Theilen Wasser von 33° und in 0,4 Theilen Wasser von 100° löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Natriumsulfat färbt die Flamme gelb; die wässerige Lösung giebt mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Wird 1 g „getrocknetes und“ zerriebenes Natriumsulfat mit 3 cc Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde „die Mischung nicht braun gefärbt werden“.

Die wässerige Lösung (1 = 20) „muss“ neutral sein und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphatlösung verändert werden; Silbernitratlösung darf sie innerhalb 5 Minuten nicht „trüben“.

20 cc der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

Begründung: Die Erwähnung des Platindrahtes bei der Flammenreaction erscheint entbehrlich. Aus den bei Natr. phosphor. angegebenen Gründen wurde bei der Prüfung auf Arsen das vorher getrocknete Salz vorgeschrieben und die Färbung als braun bezeichnet. Die bei Reactionen häufig wiederkehrenden Worte „auf Zusatz“ sind auch hier fortgelassen, weil dieselben entbehrlich sind und nicht hübsch klingen.

Für den Artikel *Natrium sulfuricum siccum* hat dieselbe Commission [2]) folgenden Wortlaut empfohlen:

„Getrocknetes“ Natriumsulfat.

Natriumsulfat wird gröblich zerrieben und, vor Staub geschützt, einer 25° nicht übersteigenden Wärme bis zur vollständigen Verwitterung ausgesetzt, dann bei 40 bis 50° getrocknet, bis es die Hälfte seines Gewichtes verloren hat, und hierauf durch ein „mittelfeines“ Sieb geschlagen.

„Ein“ weisses, lockeres Pulver, welches sich beim Drücken nicht zusammenballt und bezüglich seiner Reinheit den an Natriumsulfat gestellten Anforderungen entspricht.

Wenn Natriumsulfat zu Pulvermischungen verordnet wird, so ist das „getrocknete“ Präparat zu nehmen.

Betreffs der Veränderungen vergleiche man den Artikel Natr. carbon. sicc.

Bezüglich der käuflichen *Natriumsulfite* machte Andresen [3]) die Beobachtung, dass es im besten Falle nur 80—90% $Na_2SO_3 + 7H_2O$ enthielt. Als nie fehlende Verunreinigungen werden Natriumcarbonat und Natriumsulfat festgestellt, sowie eine dritte Verbindung, welche Verf. als unterschwefelsaures $Na_4S_2O_7$ be-

1) Apoth. Ztg. 1894, 196; Aenderungen durch „ “ angedeutet.
2) Ebenda 197; Aenderungen durch „ “ angedeutet. 3) Chem. Ztg. 1894, Repert. 140.

stimmte. Es tritt somit die interessante Erscheinung auf, dass beim Uebergange von Natriumsulfit in Natriumsulfat aus dem schwach alkalisch reagirenden Natriumsulfit durch Sauerstoffaufnahme unter gewissen, noch nicht näher studirten Umständen zunächst ein stark alkalisch reagirendes Salz entsteht: $2Na_2SO_3 + O = Na_4S_2O_7$, und dass dann aus diesem bei weiterer Oxydation eine völlig neutral reagirende Verbindung gebildet wird: $Na_4S_2O_7 + O = 2Na_2SO_4$.

Natriumsuperoxyd. Mittheilungen über eine *durch Natriumsuperoxyd verursachte Explosion* giebt A. Dupré[1]) und plaidirt dabei für eine bessere Verpackung des neuerdings im Handel und auch in der zahnärztlichen Praxis eine Rolle spielenden Natriumsuperoxyds.

Umfassende Untersuchungen über das *Verhalten des Natriumsuperoxyds zu anorganischen Körpern,* sowie über seine *Anwendbarkeit in der Analyse* wurden von Poleck in Gemeinschaft mit Kassner und Höhnel[2]) angestellt, deren Resultate im Arch. der Pharm. 232, 222—240, sowie in den Ber. 27, 1051—1053 veröffentlicht sind.

Ueber das *Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren sowie gegen Alkohol* berichtete auch J. Tafel[3]).

Natriumthiosulfat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Natrium thiosulfuricum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Farblose, „geruchlose", bei gewöhnlicher „Temperatur" luftbeständige Krystalle von salzigem, bitterlichem Geschmacke. „Sie schmelzen" bei 50° in ihrem Krystallwasser „und erfordern zur Lösung etwas weniger als das gleiche Gewicht kalten Wassers. Die Lösung bläut" rothes Lackmuspapier schwach „und wird durch" Salzsäure „bald getrübt, wobei der Geruch" von schwefliger Säure „sich bemerkbar macht".

„Die wässerige Lösung des Salzes (1 = 100) soll durch Baryumnitratlösung kaum getrübt werden".

Begründung. Die Fassung des Artikels hat eine gefälligere Form erhalten, und ist eine, bisher fehlende, Prüfung auf Sulfat hinzugefügt. Die in Vorschlag gebrachte Prüfung auf Sulfid mit überschüssiger Silbernitratlösung ist nicht aufgenommen, da sich das weisse Silberthiosulfat nach wenigen Augenblicken unter Bildung von Silbersulfid zersetzt.

Rubidium.

Die *Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmacie* von H. Erdmann[5]).

Rubidiumjodid. H. Erdmann[5]) giebt folgende *Identitätsreactionen* und *Prüfungsvorschriften* an: 10,0 g Jodrubidium sollen mit 25 cc Wasser eine klare und farblose Lösung geben, welche

1) Journ. of the Soc. of Chem. Industr. 1894, Vol. XIII, 198. 2) Arch. d. Pharm. 1894, 222—240; Ber. d. d. Chem. Ges. XXVII, 1051; Chem. Ztg. 1894, 365; Referat in Pharm. Ztg. 1895, 824. 3) Ber. d. d. Chem. Ges. 1894, 816 u. 2297. 4) Apoth. Ztg. 1894, 197; Aenderungen durch „ " angedeutet. 5) Arch. d. Pharm. 1894, 1.

auf Lakmuspapier nicht alkalisch reagiren darf. 2,5 cc dieser Lösung mit 5 cc einer kalt gesättigten Alaunlösung versetzt, lassen beim Reiben mit einem Glasstabe ein weisses Krystallpulver fallen, welches, zwischen Filtrirpapier getrocknet, bei 105—106° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. 2,5 cc derselben Lösung, mit Chlorgas gesättigt, sollen eine klare goldgelbe Lösung ohne weissen Bodensatz (Jodkalium) geben. 2,5 cc derselben Lösung dürfen weder mit Schwefelammonium noch mit frisch filtrirter Rubidiumcarbonatlösung eine Trübung oder Bräunung zeigen. Versetzt man 0,5 cc der oben genannten Jodrubidiumlösung mit 2 cc Ammoniak und 22 cc Silbernitratlösung (1 : 100), so darf das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt (Chlor), noch dunkel gefärbt erscheinen (Jodsäure). 2,5 cc derselben Lösung dürfen mit einem Tropfen Chlorbaryumlösung keine erhebliche Trübung geben. Ein etwa auftretendes ganz geringes Opalisiren soll auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder verschwinden.

Lithium.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches hat für den Artikel *Lithium carbonicum* folgende redactionelle Aenderungen in Vorschlag gebracht:

Lithium carbonicum.
Lithiumcarbonat.

„Ein" weisses, beim Erhitzen im Probirrohre schmelzendes und beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrendes Pulver, welches sich in 80 Theilen kaltem und 140 Theilen siedendem Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit löst, aber in Weingeist unlöslich ist. Salpetersäure löst „das Lithiumcarbonat" unter Aufbrausen zu einer Flüssigkeit, welche die Flamme karminroth färbt.

Die mit Hülfe von Salpetersäure bewirkte wässerige Lösung (1 = 50) darf weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung, noch, nach Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit, durch Schwefelwasserstoffwasser, ebensowenig durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden.

„Der durch Eintrocknen einer Lösung von 0,2 g Lithiumcarbonat in 1 cc Salzsäure erhaltene Rückstand muss in 3 cc Weingeist klar löslich sein".

0,5 g des bei 100° getrockneten Salzes dürfen nicht weniger als 13,4 cc Normal-Salzsäure zur Sättigung erfordern.

Ammonium.

Ueber die *Zusammensetzung des käuflichen Ammoniumcarbonates* hat L. de Koninck[2]) Untersuchungen angestellt. Verschiedene Handelssorten wurden analysirt, indem dieselben in Salzsäure aufgelöst und der Ueberschuss mit Ammoniak zurücktitrirt wurde. Als Indicator diente Diazoresorcin, welches Verfasser nebenbei als vorzüglichsten Indicator empfiehlt, wenn es sich um Titrationen ammoniakhaltiger Flüssigkeiten handelt; Abwesenheit

1) Apoth. Ztg. 1864, 176; Aenderungen durch „ " angedeutet. 2) Monit. scient. 1894, Ser. 4, T. 8, 420.

organischer Säuren vorausgesetzt. Ein untersuchtes Muster entsprach genau der Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks, ein anderes Muster dagegen der gewöhnlich für das technische Salz angenommenen Formel eines Sesquicarbonats.

Reines kohlensaures Ammoniak stellt Raspe[1]) nach einem neuen patentirten Verfahren aus den Ammoniumcarbonat haltigen Wässern her, wie sie sich bei der trocknen Destillation der fossilen Brennmaterialien, Knochen und dergleichen ergeben. Durch Behandeln mit Zinkcarbonat werden die Destillate entschwefelt, hierauf durch Ausschütteln mit fettem Oel vom grössten Theil der empyreumatischen Substanzen befreit und darauf der Destillation unterworfen. Zur Entfernung des Empyreumarestes werden die Ammoncarbonatdämpfe durch erhitzte Kohle geleitet und durch Dephlegmation condensirt.

Die Angabe von Fresenius (quant. Analyse, 6. Auflage I. S. 150), dass *Salmiak* bei 100° nichts oder wenigstens fast nichts an seinem Gewichte verliert, ist nicht zutreffend. K. Kraut[2]) fand, dass sich Salmiak bei Wasserbadwärme in 5 Stunden ziemlich beträchtlich (ungefähr 2,2 %) verflüchtigte; nach 269 Stunden betrug der Verlust 48,9 %.

Aluminium.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *„Alumen“* des Deutschen Arzneibuches folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Alumen.
Kali-Alaun.

Farblose, durchscheinende, „aber häufig oberflächlich bestäubte, harte oktaëdrische Krystalle oder krystallinische Bruchstücke, welche in 8 Theilen Wasser löslich sind, aber in Weingeist sich nicht lösen“. Die wässerige Lösung „reagirt sauer und schmeckt stark zusammenziehend. Sie giebt mit Natronlauge einen weissen gallertartigen“, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, welcher auf genügenden Zusatz von Ammoniumchlorid „in der Lösung“ wieder erscheint. In der gesättigten wässerigen Lösung erzeugt Weinsäurelösung bei kräftigem Schütteln einen krystallinischen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, 20 cc derselben dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden. 1 g gepulverter Kalialaun darf beim Erhitzen mit 1 cc Wasser und 3 cc Natronlauge einen Geruch nach Ammoniak nicht erkennen lassen.

Die vorgeschlagenen Aenderungen sind redactioneller Art. Bei der Nachweisung des Kaliums ist die Zeitdauer (1/2 Stunde) fortgelassen, da die Ausscheidung des Weinsteins früher eintritt.

Th. Salzer[4]) hat bei früheren Versuchen gefunden, dass *reiner Kalialaun* 10 1/2—11 Th. Wasser von 15° C. zur Lösung gebraucht und dass eine geringere Löslichkeit auf einen grösseren

1) Pharm. Centralh. 1894, 239. 2) Zeitschr. f. anorg. Ch. 1893, 278.
3) Apoth. Ztg. 1894, 175; die Aenderungen sind durch „ “ angedeutet.
4) Pharm. Ztg. 1894, 863.

oder geringeren Gehalt an Rubidium- und Cäsiumalaun zurückzuführen ist.

Calcium.

Calciumborat kann durch Vermischen einer Boraxlösung und einer Calciumchloridlösung erhalten werden; Alberta verwendet es nach Mittheilungen in Orosi bei nässenden Ekzemen, Verbrennungen, übelriechendem Schweiss, sowie innerlich zu 0,3 bis 0,4 g gegen Diarrhöe der Kinder[1]).

Ueber *Hydrate des Calciumbromids und Calciumjodids;* von Chas. O. Curtman[2]).

Calcium carbonicum praecipitatum, für welches Präparat das Deutsche Arzneibuch eine Darstellungsvorschrift nicht gegeben hat, empfiehlt F. Kn.[3]) in folgender Weise darzustellen: 7 Th. Kalkstein werden in möglichst kleinen Stücken vorsichtig in 11 Th. rohe, arsenfreie Salzsäure eingetragen, und unter möglichst häufigem Umrühren zwei Tage stehen gelassen, darauf fügt man 0,5 Th. gebrannten Kalk, den man vorher mit Wasser löscht, hinzu und stellt unter öfterem Umrühren abermals zwei Stunden beiseite, worauf man filtrirt. Die erhaltene Lösung säuert man mit einer Kleinigkeit reiner Salzsäure an, stellt sich sodann eine filtrirte Lösung von 14 Th. roher Soda in 28 Th. gewöhnlichem Wasser dar, erhitzt beide Flüssigkeiten zum Sieden und trägt unter Umrühren die Sodalösung in die Calciumchloridlösung ein. Sodann wäscht man das Calciumcarbonat durch sechsmaliges Dekantiren in einem möglichst grossen Gefässe mit filtrirtem gewöhnlichen Wasser aus, sammelt dann den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn hier mit destillirtem Wasser aus, bis das letztere chlorfrei abläuft, wozu gewöhnlich nur noch einige Liter nöthig sein werden.

In *Calcaria carbonica levis,* dem für Zahnpulver viel verwendeten kohlensauren Calcium, welches im Uebrigen dieselbe Reinheit besitzt wie Calcaria carbonica praecipitata des Arzneibuches, kommt, wie E. Mylius[4]) mittheilt, seit einiger Zeit öfters eine sehr unangenehme Verunreinigung vor, nämlich Aetzkalk. Letzterer ist durch feuchtes Curcumapapier aufzufinden.

Versuche, welche J. Menkes[5]) über die Zweckmässigkeit der *Fällung des Calciumphosphats* aus warmer Lösung angestellt hat, wie es nach der Oesterreichischen Pharmakopöe vorgeschrieben ist, führten ihn zu dem Schluss, dass es in Anlehnung an die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches vortheilhafter ist, die Fällung des Calciumphosphats nicht, wie die Oesterreichische Pharmakopöe vorschreibt, in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20—30° C.) vorzunehmen, und dies um so mehr, als die Erfahrung lehrt, dass auch das in der Kälte gefällte Salz

---

1) durch Pharm Centralh. 1894, 672. 2) Pharm. Rundsch. Newyork 1894, 179. 3) Pharm. Ztg. 1894, 143. 4) Ebenda 319. 5) Pharm. Post 1894, No. 26.

nach mehrstündigem Stehen in der Fällungsflüssigkeit eine krystallinische Beschaffenheit annimmt und auch die Ausbeute in der Kälte sich grösser stellt, ohne dass dadurch die chemische Constitution des Präparates eine Veränderung erführe. Ein mehrtägiges Stehen des Niederschlages in der Fällungsflüssigkeit bringt keinen Vortheil. Auch fand Menkes die Ausbeute an Calciumphosphat grösser, wenn entsprechend der Forderung des D. A.-B. die vom Kalk herrührende alkalische Reaction durch den entsprechenden Zusatz von Phosphorsäure statt durch Essigsäure behoben wurde. Die von der Oesterreichischen Pharmakopöe als Identitätsreaction verlangte Prüfung mit Silbernitrat erklärt Menkes für die richtige Beurtheilung der geforderten Constitution des Salzes unzureichend, weil auch das tertiäre Calciumphosphat oder auch Gemische des secundären und tertiären Salzes, die bei der in der Wärme bewirkten Fällung entstehen, ihr Genüge leisten. Bei dem aus dem Handel bezogenen Calciumphosphat empfehle es sich daher, behufs Gewinnung einer Gewähr für die richtige Darstellung desselben eine Prüfung des Glührückstandes mit $AgNO_3$, bezw. die Ermittlung des Procentgehaltes an Glührückstand vorzunehmen.

Als Material zur *Darstellung von Calcium phosphoricum* schreibt das Deutsche Arzneibuch Calciumcarbonat vor. Da jedoch das Arzneibuch unter Calciumcarbonat das reine präcipitirte versteht und aus dem übrigen Theile der Vorschrift hervorgeht, dass dies keinesfalls gemeint sein kann, so bedarf die Vorschrift der Richtigstellung. F. Kn.[1]) hat gefunden, dass selbst der schlechteste — an und für sich sehr billige — Kalkstein nach der Vorschrift der Pharmakopöe ein reines Präparat liefert; an die Stelle des Wortes Calciumcarbonat hätte also in der Pharmakopöe Kalkstein zu treten. Für die vorgeschriebenen 50 Th. reine kann man ferner 35 Th. rohe, arsenfreie Salzsäure verwenden. Endlich ist der ganze Passus über den Chlorwasserzusatz u. s. w. zu streichen, da, wie Verf. durch zahlreiche Versuche festgestellt hat, die Annahme der nicht vollständigen Fällbarkeit der Oxydulsalze des Eisens jeder thatsächlichen Begründung entbehrt.

Calciumsulfat. Die *Ursachen der Erhärtung des Gypses* studirte Potylitzin[2]). Nach seinen Untersuchungen besteht der gebrannte Gyps aus zwei Modificationen von Calciumsulfat. Beim Vermischen mit Wasser geht die α-Modification zunächst in das Halbhydrat $2CaSO_4 . H_2O$ über, das theilweise sogleich eine gesättigte Lösung bildet, während die β-Modification wasserfrei bleibt. Sodann geht das Halbhydrat unter Wärmeentwicklung in das Dihydrat $CaSO_4 . 2H_2O$ über, das in Form von verfilzten Krystallen ausfällt, während eine weitere Menge des Halbhydrates in Lösung geht. Diese Ausscheidung des Dihydrates zwischen den noch ungelösten festen Partikelchen des Halbhydrates und der β-Modification $CaSO_4$ ist nun die ursprüngliche und wichtigste Ursache

1) Pharm. Ztg. 1894, 143. 2) Chemiker-Ztg. 1894, 970.

der Erhärtung. Innerhalb der hart werdenden Masse müssen ausserdem in Folge der Zunahme des specifischen Volums des Halbhydrats und der β-Modification beim Uebergang in das Dihydrat die bereits ausgefallenen Krystalle einen gegenseitigen Druck auf einander ausüben, wodurch die ganze Masse noch mehr erhärtet. Bei gleicher, zum Löschen des Gypses angewendeten Wassermenge wird der Erhärtungsprocess, sowie der Zustand der entstehenden Masse von dem gegenseitigen Mengenverhältniss der beiden Modificationen des Calciumsulfats abhängen, was wiederum durch die Temperatur und die Dauer des Brennens des Gypses bedingt ist.

A. Manceau [1]) hat Gelegenheit gehabt, eine *Reduction von schwefelsaurem Calcium* zu beobachten, wie sie wohl nur selten unter ähnlichen Verhältnissen vorkommen wird. Ein Wohnzimmer war vollständig unbewohnbar geworden durch das Auftreten eines ekelhaften Geruches, nicht unähnlich dem, welcher sich bei Zersetzung gewisser thierischer Stoffe entwickelt, gleichzeitig war ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar. Bei genauer Besichtigung überzeugte man sich, dass die Ursache hiervon in der Decke gesucht werden musste. Es stellte sich heraus, dass der Gyps, welcher zur Herstellung derselben verwendet war, mit Wasser angerührt war, welches kleine Lebewesen enthielt und zwar Maden, Ursprungsform gewisser Mückenarten, die über vielen in Verderben begriffenen Gewässern häufig angetroffen werden. Durch die Einverleibung dieser organischen Substanzen war der schwefelsaure Kalk nach und nach zu Schwefelcalcium reducirt worden, welches dann noch eine weitere Reduction zu Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung der Luft erfuhr. Nach der aus hygienischen Rücksichten angeordneten sofortigen Erneuerung der Decke verschwanden die Gerüche vollständig.

Zur *Bereitung des Kalkwassers nach dem Deutschen Arzneibuch* bemerkt F. Kn. [2]) Folgendes: Schon E. Dieterich sagt in seinem Manual, dass man auf den bei der Darstellung verbleibenden Bodensatz öfter wieder frisches Wasser auffüllen und nach mehrtägigem Stehen dieses abermals filtriren und als Kalkwasser verwenden kann. Kn. hebt hervor, dass dieses spätere Auffüllen sogar von grosser Wichtigkeit ist, da der technisch gebrannte Kalk auch noch Alkalisalze, Calciumsulfat etc. enthält und diese durch das einmalige Ausziehen keineswegs ganz entfernt werden, es werden demnach die späteren Producte immer reiner sein. Und zwar ist dieser Unterschied durchaus nicht so unbedeutend, da der Gehalt des Kalks an löslichen Unreinigkeiten oft ziemlich bedeutend ist; so kann es z. B. vorkommen, dass man bei einem stark gypshaltigen Kalk in Folge der Schwerlöslichkeit des letzteren nach der Vorschrift des Arzneibuches ein Kalkwasser erhält, das gleichzeig eine concentrirte Gypslösung darstellt, d. h. ebenso viel Gyps als Calciumhydroxyd enthält. Um die hierdurch ge-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, Nr. 3. 2) Pharm. Ztg. 1894, 143.

gebenen Fingerzeige möglichst auszunutzen, muss man verhältnissmässig mehr Kalk anwenden, um öfter auffüllen und ein möglichst reines Kalkwasser gewinnen zu können. Verf. möchte folgende Vorschrift empfehlen: 1 Th. Kalk wird mit 4 Th. Wasser gelöscht, mit 10 Th. Wasser macerirt, absetzen gelassen, nach zwei Tagen die überstehende Flüssigkeit abgegossen und diese Operation zweimal wiederholt. Das hierauf durch Auffüllen von 10 Th. Wasser, Abgiessen und Filtriren erhaltene Kalkwasser kann als vorschriftsmässig verwendet werden.

Magnesium.

Zur *Gewinnung von Magnesiumcarbonat* wurden das Magnesium enthaltende Gestein (Magnesit, Dolomit, Bitterspat) oder Kaïnit- und Karnallitlaugen nach K. Kippenberger[1]) in roher Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Salpetersäure unter Erwärmen oxydirt, und die erhaltene Lösung, welche neben Magnesium- und Calciumsalz etwa vorhandenes Eisen in der Oxydform enthält, mit Sodalösung in geringem Ueberschuss gefällt. Der abgepresste oder abfiltrirte Niederschlag wird mit einer genügenden Menge Alkalicarbonatlösung vermischt, tüchtig durchgeschüttelt; nach 20 Minuten langem Stehen wird die Lösung vom Ungelösten abfiltrirt oder colirt. Das Ungelöste besteht aus Calciumcarbonat und Eisenhydroxyd, während sich Magnesiumcarbonat in Lösung befindet und beim Stehenlassen in passenden Gefässen (nicht zu niedrigen Glashafen) auskrystallisirt. Es bedarf zum Auskrystallisiren keines Eindampfens, sofern man mit nicht zu verdünnten Lösungen gearbeitet hat; Erhitzung ist sogar sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst basisches Salz abscheidet.

Eisen.

Ferrum pulveratum, welches bis jetzt aus Steiermark allein, wo der Verbrauch an Kohle im Hüttenbetrieb noch nicht gebräuchlich war, schwefelfrei erhalten werden konnte, kann, nachdem durch Zufuhr billiger Kohle auch in diesen Gebieten die Verwendung von Holz zum Erblasen des Eisens aufgehört hat, in schwefelfreier Qualität nicht mehr beschafft werden, wie Gehe u. Co.[2]) mittheilen.

Ueber ein *Ferrum chlorobromatum*, sowohl durch Einwirkung von Brom auf wasserfreies Eisenchlorür, als auch auf das Hydrat desselben erhalten, berichtet C. Lenormand[3]). Nach verschiedenen Methoden ausgeführte Analysen ergaben für den Körper die Zusammensetzung Fe_2Cl_2Br. Die Krystalle sind von dunkler Farbe, haben ein goldkäferartiges Aussehen, sind im reflectirten Lichte grün und selbst unter dem Mikroskope betrachtet, vollständig undurchsichtig. Sie sind sehr zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, weniger leicht in Chloroform

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, 183. 2) Handelsber. 1894, April.
3) Journ. de Pharm. u. de Chim. 1894, Nr. 10.

und Benzin, anscheinend gar nicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Sie geben bereits bei gewöhnlicher Temperatur Brom ab und verlieren dasselbe schnell und ganz beim Erhitzen.

Eisenchlorid in feste und haltbare Form überzuführen. D. R.-P. No. 75547 für Ch. A. Burghardt in Manchester. Eisenchlorid, welches zu Desinfectionszwecken dienen soll, wird mit Glaubersalzlösung vermischt und die Masse krystallinisch erstarren gelassen. Das Glaubersalz schützt dann das eingeschlossene Eisenchlorid vor dem Zerfliessen.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins [1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Liquor Ferri sesquichlorati* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Ein Theil „Schmiedeeisen in Form von Draht oder Nägeln“ wird mit 4 Theilen Salzsäure in einem geräumigen Kolben, unter Vermeidung eines Verlustes, so lange gelinde erwärmt, bis eine Einwirkung nicht mehr stattfindet. Die Lösung wird alsdann „mit dem Ungelösten“ noch warm auf ein zuvor gewogenes Filter gebracht, „Filter und Rückstand werden“ mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Für je 100 Theile aufgelöstes Eisen werden der Lösung hinzugefügt

260 Theile Salzsäure
und
„134“ Theile Salpetersäure,

und die Mischung in einem „geräumigen“ Glaskolben oder einer Flasche auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie eine röthlich braune Farbe angenommen hat, und 1 Tropfen, mit Wasser verdünnt, durch Kaliumferricyanidlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Die Flüssigkeit wird dann in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbade abgedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 Theile darin enthaltenen Eisens 483 Theile beträgt. Der Rückstand ist, „falls er noch Salpetersäure enthalten sollte, von Neuem in Wasser zu lösen und die Lösung nochmals“ auf 483 Theile einzudampfen. „Ist auf diese Weise die Salpetersäure entfernt“, so verdünnt man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit so viel Wasser, dass sie alsdann zehnmal soviel wiegt, wie das darin aufgelöste Eisen.

„Eine“ klare, „dunkel“gelbbraune Flüssigkeit von 1,280 bis 1,282 spec. Gewicht, welche in 100 Theilen 10 Theile Eisen „enthält. Silbernitratlösung bewirkt in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit einen weissen, Kaliumferrocyanidlösung einen dunkelblauen Niederschlag.

Wird der Eisenchloridlösung ein mit Ammoniakflüssigkeit benetzter Glasstab oder ein mit Jodzinkstärkelösung getränkter Papierstreifen genähert, so dürfen sich weder Nebel zeigen“, noch darf der Papierstreifen blau gefärbt werden.

Wird 1 cc Eisenchloridlösung mit 3 cc Zinnchlorürlösung „vermischt“, so darf innerhalb einer Stunde „die Mischung nicht braun gefärbt werden“.

„Werden“ 3 Tropfen mit 10 cc Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung langsam zum Sieden erhitzt, so müssen sich beim Erkalten einige „bräunliche“ Flöckchen abscheiden.

In dem mit 10 Theilen Wasser verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Präparate darf Kaliumferricyanidlösung eine blaue Färbung nicht hervorrufen.

„Wird das Präparat mit 4 Theilen“ Wasser verdünnt und Ammoniakflüssigkeit „im Ueberschusse hinzugefügt, so darf ein Theil der von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach dem“ Verdampfen und gelinden Glühen „keinen Rückstand hinterlassen“; ein anderer Theil darf

1) Apoth. Ztg. 1894, 176; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

nach Uebersättigung mit Essigsäure weder durch Baryumnitratlösung, noch durch Kaliumferrocyanidlösung verändert werden.

„Wird eine erkaltete Mischung aus 2 cc jenes Filtrates und" 2 cc Schwefelsäure mit 1 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, „so darf zwischen den Schichten eine braune Zone „sich nicht bilden".

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Begründung: Die Wahl der Eisensorte ist für dieses Präparat nicht ganz gleichgültig, es ist deshalb die sehr zweckmässige Angabe der Ph. Germ. II, welche Draht oder Schmiedenägel vorschreibt, wieder hergestellt. Die Chlorirung des aus 100 Theilen Eisen entstehenden Eisenchlorürs gelingt mit 134 Theilen Salpetersäure vollständig, und man erhält das Eisenchlorid bei richtigem Arbeiten schon nach dem ersten Verdampfen frei von Salpetersäure. Jedenfalls wird ein nochmaliges Auflösen und Verdampfen genügen. Die tiefblaue Fällung ist in eine dunkelblaue abgeändert, was schon mehrfach motivirt wurde. In Abs. 5 ist das Wort Eisenhydroxyd fortgelassen, weil das Arzneibuch die bei Reactionen zur Erscheinung kommenden Körper principiell nicht benennt. Die sonstigen Aenderungen sind redactioneller Natur.

G. Arends[1]) tritt für eine mildere Beurtheilung des *Liquor Ferri sesquichlorati* hinsichtlich seiner *Verunreinigung durch Salpetersäure* ein. Nach seiner Ansicht darf die officinelle Eisenchloridlösung sich mit Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung gelb färben und würde eine Beanstandung erst dann einzutreten haben, wenn dem Wortlaut des D. A.-B. entsprechend eine deutlich braune Zone auftritt.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Liquor Ferri oxychlorati* als deutsche Bezeichnung „Eisenoxychloridlösung" in Vorschlag gebracht.

Chrom.

S. Sander[3]) hat sieben Muster käuflicher und als rein bezeichneter *Chromsäure* nach Zulkowsky's sowohl wie nach Bunsen's Methode untersucht und dabei gefunden, dass von diesen nur eine einzige Probe als rein zu bezeichnen war. Die übrigen enthielten alle mehr oder weniger Schwefelsäure, einige ausserdem Alkali, Chromsäure aber nur zu 90,5 bis herab zu 82,4 %. Gleichwohl sind dieselben nach den jetzigen mangelhaften Angaben der österreichischen Pharmakopöe nicht zu beanstanden, während sie nach dem D. A.-B. durch die Prüfung der 1 %igen Lösung mit Baryumnitrat und durch den Versuch der Löslichkeit des Glührückstandes als nicht probehaltig verworfen werden würden. Sander empfiehlt die im D. A.-B. vorgeschriebenen Prüfungen zur Aufnahme in die österreichische Pharmakopöe.

1) Pharm. Ztg. 1894, 647. 2) Apoth. Ztg. 1894, 176. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1894, Nr. 1.

Mangan.

Ueber ein *verfälschtes Kaliumpermanganat* berichtet A. Schlumberger[1]). Dasselbe erwies sich als Dextrin mit Anilingrün gefärbt.

Silber.

Ueber die *Reduction des Silbernitrates unter dem Einflusse des Lichtes — Explosionserscheinung* — berichtet M. Roux[2]). Derselbe beobachtete, wie ein Fläschchen Tinte zum Zeichnen der Wäsche ohne jegliche äussere Veranlassung explodirte. Bei dem Versuche, die wahrscheinlichen Ursachen dieser Erscheinung zu erforschen, hat derselbe nachgewiesen, dass sich in einer Silbernitratlösung unter geeigneten Umständen neben reducirtem Silber Sauerstoff bildet, gleichzeitig war die anfänglich neutrale Lösung schwach sauer geworden. In Anbetracht, dass die meisten Tinten dieser Art kohlensaures Natrium und Ammoniak enthalten, letzteres aber oft in geringem Ueberschuss zugesetzt wird, so erklärt Verfasser die Explosion auf die Weise, dass die unter dem Einflusse des Lichtes entstandene Säure aus dem kohlensauren Natrium CO_2 in Freiheit setzt, welches alsdann in Verbindung mit dem entwickelten Sauerstoff bei langem Aufbewahren genügenden Druck auf das hermetisch verschlossene Fläschchen ausübt, um die beobachtete Erscheinung zu veranlassen. Es empfiehlt sich deshalb derartige Flüssigkeiten stets in gelben Gläsern aufzubewahren und sie mit dem nötigen Ueberschusse von Ammoniak zu versetzen.

Kupfer.

Kupfersulfat. Nach Ronde[3]) ist es wünschenswerth, dass das zukünftige Arzneibuch ausser einer event. *Reindarstellung* eine scharfe *Eisenprüfung* vorschreiben möchte, da ein Unterschied zwischen reinem und rohem Salze meist nur in den Preislisten existirt.

Um Kupfersulfat auf Eisen zu prüfen, löst man 5,0 g in 25,0 Wasser und versetzt mit 15,0 Ammoniak, wovon der Anfangs entstandene Niederschlag gelöst wird. Die Flüssigkeit wird auf ein 10 cm weites Filter gegossen und nach dem Ablaufen so lange abwechselnd mit Ammoniak und Wasser ausgewaschen, bis das Filter nicht mehr blau ist. Auf letzterem dürfen keine braunen Flecke zurückbleiben, welche nach dem Trocknen besonders auffallen. Selbst die geringsten Spuren Eisen entgehen nach dieser Methode dem Auge nicht, während nach dem jetzigen Verfahren in der blauen Lösung geringe Niederschläge unbemerkbar sind. Fabrikmässig wird das reine Kupfersulfat des Handels nach verschiedenen Methoden darzustellen versucht, in Wirklichkeit liefern sämmtliche in den Lehrbüchern verzeichnete Vorschriften wohl ein eisenfreieres, aber kein eisenfreies Salz. Nach längerer, aber vergeblicher Beschäftigung mit der *Darstellung von absolut eisenfreiem Kupfersulfat* wurde dem Verf. mitgetheilt, dass Kupfercarbonat, in welcher Form es auch sei, das Eisen vollständig ausscheidet. Reines basisches Kupfercarbonat $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ stellt man sich dar, indem eine filtrirte

---

1) durch Pharm. Post 1894, 288. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, No. 10. 3) Pharm. Ztg. 1894, 628.

Lösung von Kupfersulfat 200 : 2000 g mit Natriumcarbonat im Ueberschuss fällt und bis zum Ausbleiben der Schwefelsäurereaction auswäscht. Dieses Quantum genügt, um 10 kg Kupfersulfat gelöst im Verhältniss 1 + 5 eisenfrei zu machen. Grosse Flaschen füllt man ³/₄ voll und schüttelt fleissig um. Bereits nach dreitägiger Behandlung kann man eine bedeutende Abnahme des Eisens constatiren, dagegen sind erst nach drei Wochen die letzten Spuren ausgeschieden. Selbstverständlich verschwindet der Eisengehalt in viel kürzerer Zeit, wenn die Flüssigkeit auf irgend eine Weise in Rotation gehalten wird. Um gleichmässige Versuche anzustellen, bringt man nicht eine beliebige filtrirte Probe nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure zur Krystallisation, sondern filtrirt 30,0 g = 5,0 des Salzes ab, versetzt so stark mit Ammoniak, bis der Anfangs entstandene hellblaue Niederschlag von basischem Cuprisulfat sich im überschüssigen Ammoniak zu einer prachtvoll dunkelblauen Flüssigkeit von der Verbindung $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ löst. Die Flüssigkeit giesst man durch ein kleines Filter, auf welchem kein Eisenoxydhydrat zurückbleiben darf, das nach dem Auswaschen auch in den geringsten nicht wägbaren Spuren deutlich hervortreten würde. Inwiefern das Cupricarbonat die Umsetzung des Eisens bewirkt, bleibt vorläufig noch nicht ganz aufgeklärt. Wahrscheinlich setzt sich das Ferrosulfat mit dem Cupricarbonat in Ferrocarbonat und Cuprisulfat um. Bei fortgesetzter Luftzufuhr resp. gutem Schütteln tritt eine Spaltung des kohlensauren Eisenoxyduls in Eisenoxyd, an der bekannten braunen Farbe erkenntlich, und Kohlensäure ein. Nach vollständiger Ausfällung des Eisens muss das Filtrat angesäuert werden, da es basisches Salz enthält. Unterlässt man den Zusatz von Schwefelsäure, so erhält man Krystalle von verschiedener Zusammensetzung. Die gut ausgebildeten Krystalle am Rande sind reines Kupfersulfat, in Wasser klar löslich, während in der Mitte der Schale sich ein helleres, in Wasser nicht ganz lösliches Salz ausscheidet. Es ist basisches Salz, denn es geht auf Zusatz von Schwefelsäure ohne Aufbrausen in Lösung. Aus dieser Erscheinung geht hervor, dass das Kupfercarbonat Kohlensäure an das Ferrosulfat abgiebt und Kupferhydrat als basisches Salz in Lösung geht. Durch fleissiges Schütteln kann man diesen Process sehr beschleunigen, am besten bindet man eine ³/₄ voll gefüllte Flasche an das Rad einer im Gange befindlichen Maschine. — Ausser frisch gefälltem basischen Kupfercarbonat erreicht man dasselbe Resultat: 2. mit getrocknetem Kupfercarbonat, event. von der letzten Bereitung, 3. mit dem in der Natur vorkommenden grünen Malachit $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ in fein gepulvertem Zustande; derselbe hat die Zusammensetzung wie das gefällte basisch kohlensaure Kupfer, 4. mit dem blauen Mineral Kupferlasur, ebenfalls ein basisches Kupfercarbonat $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$, 5. durch Einleiten von Kohlensäure und Schütteln der mit Kupferhydrat versetzten Lösung, 6. wenn man eine Kupfersulfatlösung mit Kupferoxyd zersetzt und Kohlensäure einleitet.

Blei.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Cerussa* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Ein weisses, schweres, stark abfärbendes Pulver oder leicht zerreibliche Stücke. „Bleiweiss löst sich nicht in Wasser", aber in verdünnter Salpetersäure „oder" Essigsäure unter Aufbrausen. „In diesen Lösungen" wird durch Schwefelwasserstoffwasser „ein schwarzer", durch verdünnte Schwefelsäure „ein weisser Niederschlag hervorgerufen".

„Werden 5 g Bleiweiss in einer Mischung von 10 cc Salpetersäure und 20 cc Wasser gelöst, so darf der etwa verbleibende Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen nicht mehr als 0,05 g betragen". Der in dieser Lösung durch Natronlauge „bewirkte" Niederschlag muss sich in „einem"

1) Apoth. Ztg. 1894, 176; Aenderungen durch „ " angedeutet.

Ueberschusse der „Natronlauge wieder auflösen". Wird dieser alkalischen Lösung 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, so entsteht an der Einfallstelle eine weisse Trübung, die beim Umschütteln verschwinden muss. Wird „aus der" alkalischen Lösung „das Blei durch" Schwefelsäure gefällt und „durch Filtriren getrennt", so darf das Filtrat durch Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

100 Theile Bleiweiss müssen beim Glühen mindestens 85 Theile Bleioxyd hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Begründung: Um den Arbeitsfehler zu verringern, sind zur Bestimmung des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes 5 g Bleiweiss statt 1 g vorgeschrieben. Die übrigen Veränderungen betreffen eine anderweitige Fassung des Artikels.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt für den Artikel *„Lithargyrum"* folgende redactionelle Veränderungen in Vorschlag:

„Ein" gelbliches oder röthlich gelbes, „in Wasser nicht lösliches" Pulver. „Die Lösung" in verdünnter Salpetersäure „ist farblos und giebt" mit Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen, mit Schwefelsäure einen weissen, in Natronlauge löslichen Niederschlag.

„Die salpetersaure Lösung" muss nach Ausfällung des Bleies mittelst Schwefelsäure ein Filtrat geben, welches, nach Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit, „entweder farblos bleibt oder doch nur" bläulich gefärbt „sein darf und nur" Spuren eines rothgelben Niederschlages „zeigt".

Werden 5 g Bleiglätte mit 5 cc Wasser geschüttelt, dann mit 20 cc verdünnter Essigsäure einige Minuten hindurch gekocht, und „wird" nach dem Erkalten „die Flüssigkeit abfiltrirt", so darf der ausgewaschene und getrocknete „Filter"rückstand nicht mehr als 0,075 g betragen, 100 Theile „Bleiglätte" dürfen durch Glühen höchstens 2 Theile verlieren.

Vorsichtig aufzubewahren.

Zink.

In Beantwortung des Briefes eines Arztes, worin derselbe sich über die *Trübung von Zinkchloridlösungen* beklagt, führt P. Carles[2]) an, dass das Zinkchlorid des Handels stets wechselnde Mengen Zinkoxyds enthält. Die Verbindung beider Körper, das Zinkoxychlorid, ist undurchsichtig und die Ursache der Trübung genannter Lösungen. Ausserdem wird das Zinkoxyd um so mehr von dem Chlorid assimilirt, je grösser der Gehalt einer Lösung an letzterem ist und je höher die Temperatur steigt, so dass eine noch warm filtrirte Lösung sich beim Erkalten wieder trüben muss durch Abscheidung von ZnO. Schliesslich bildet sich auch eine ähnliche Trübung, wenn klare, kalte Zinkchloridlösungen verdünnt werden, selbst bei Verwendung destillirten Wassers. Es ist diese Erscheinung auf Dissociation zurückzuführen. Da der Niederschlag stets aus den verschiedenartigsten scharfen und spitzen Krystallen besteht, so ist die Verwendung einer trüben Lösung zu chirurgischen Zwecken oft von unangenehmen Folgen begleitet, und räth daher Verfasser, zu derartigen Lösungen nur destillirtes Wasser zu verwenden (doch wohl selbstverständlich!

1) Apoth. Ztg. 1894, 177; Aenderungen durch „ " angedeutet.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. 1894, No. 4.

Red.), und die Filtration erst nach vollständigem Verdünnen und vollständigster Erkaltung vorzunehmen.

Th. Salzer[1]) bemängelt die vom D. A.-B. vorgeschriebene *Prüfung des reinen Zinkoxyds auf Kalk und Magnesia.* Nach jener Vorschrift soll bekanntlich ein Theil Zinkoxyd in 10 Th. verdünnter Essigsäure gelöst mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt werden (wozu 8—10 Th. nöthig sind), und soll dann diese Flüssigkeit weder durch Ammoniumoxalat, noch durch Natriumphosphat getrübt werden. Diese Flüssigkeit ist aber so concentrirt, dass sie schon bei Verdünnung mit wenig Wasser einen Niederschlag von Zinkhydroxyd giebt, welcher zu Irrthümern Veranlassung geben muss; ebenso giebt sie mit jenen Reagentien, sowie mehr als 1—2 Tropfen derselben zugesetzt, Niederschläge von oxalsaurem Zink bezw. von phosphorsaurem Zinkammonium, welche ebenfalls störend wirken. Die Vorschrift ist also unbrauchbar und mag etwa durch folgende ersetzt werden, wie sie der Prüfung von Zinksulfat auf Kalk und Magnesia in Pharm. Germ. II. nachgebildet ist:

Wird 1 Th. Zinkoxyd in 6 Th. verdünnter Essigsäure gelöst, 30 Th. Wasser und dann 18 Th. Ammoniak zugefügt, so darf diese klare Flüssigkeit weder durch Ammoniumoxalat, noch durch Natriumphosphat getrübt werden.

Bei der *Prüfung von Zincum sulfuricum nach dem D. A.-B.* vermisst Salzer[2]) die Fahndung auf Magnesium- und Natriumsalze die in der Pharm. Germ. II noch vorgeschrieben war. In der That kann Zinksulfat leicht mit Bittersalz verwechselt werden.

Die vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebene *Probe auf Eisen bei Zinc. sulf.* ist nach J. Kn.[3]) zu gelinde, da der weisse Zinksulfidniederschlag einen ziemlichen Gehalt an Eisen zu verdecken vermag; es empfiehlt sich, das Rhodankalium zur Prüfung heranzuziehen. Uebrigens ist es nicht schwer, ein absolut *eisenfreies Zinksulfat* zu erhalten, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt: 100 Th. rohe, arsenfreie Schwefelsäure werden mit 300 Theilen destillirtem Wasser gemischt und in die noch heisse Lösung 70 Th. vorher im Stossmörser contundirtes Werkzink eingetragen, das Gemisch zwei Tage stehen gelassen und während dieser Zeit möglichst häufig umgerührt, sodann fügt man 25 Th. Chlorwasser hinzu, rührt einmal gut um, lässt dann $^1/_2$ Stunde ruhig stehen und setzt noch 1 Th. Natronlauge zu. Nach abermals halbstündigem Stehen unter häufigem Umrühren filtrirt man und verdampft lege artis zur Krystallisation. Verfährt man genau nach dieser Vorschrift, so erhält man sofort ein völlig eisen- und chlorfreies Präparat.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für die Zinkpräparate folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 553. 2) ebenda. 3) ebenda 432.
4) Apoth. Ztg. 1894, 620 u. 621; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

20*

Zincum aceticum[1]).
Zinkacetat.

Weisse, glänzende Blättchen, „welche“ in 3 Theilen kaltem, in 2 Theilen heissem Wasser, auch in 36 Theilen Weingeist löslich „sind“. Die wässerige Lösung „reagirt sauer“, wird durch Eisenchloridlösung dunkelroth gefärbt und giebt mit Kalilauge einen weissen Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

„1 g Zinkacetat werde in 10 cc Wasser gelöst und soviel Ammoniakflüssigkeit dazugetropft, dass die anfängliche Trübung wieder verschwindet; diese Lösung sei klar und farblos und werde durch 2 oder 3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt“.

„Wird das Zink aus der Lösung von 1 g des Acetates in 10 cc Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt, so darf das Filtrat beim Eindampfen“ einen „wägbaren“ Rückstand nicht hinterlassen. „Der etwaige Rückstand darf, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure befeuchtet, keinen Geruch entwickeln und beim Erwärmen keine Schwärzung erleiden“.

Vorsichtig aufzubewahren.

Zincum chloratum.
Zinkchlorid.

„Ein“ weisses, an der Luft leicht zerfliessliches Pulver oder kleine weisse Stangen, „die“ in Weingeist und Wasser leicht löslich „sind“. Die wässerige Lösung reagirt sauer und giebt sowohl mit Silbernitratlösung, wie mit Ammoniakflüssigkeit weisse, im Ueberschusse des letzteren lösliche Niederschläge. Beim Erhitzen „schmilzt das Salz zunächst, stärker erhitzt, zersetzt es sich“ unter Ausstossung weisser Dämpfe „und hinterlässt“ einen, in der Hitze gelben, „nach dem Erkalten weissen“ Rückstand.

Die Lösung von 1 g Zinkchlorid in 1 cc Wasser sei klar oder höchstens schwach getrübt; der bei Zusatz von 3 cc Weingeist entstehende flockige Niederschlag „werde“ durch 1 Tropfen Salzsäure „gelöst“.

Die wässerige Lösung (1 = 10) darf, nach Zusatz von Salzsäure, durch Baryumnitratlösung „nicht“ getrübt „und“ durch Schwefelwasserstoffwasser „nicht“ gefärbt werden. 1 g Zinkchlorid muss mit 10 cc Wasser und 10 cc Ammoniakflüssigkeit eine klare Lösung geben, in „der 2 oder 3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser keine bräunliche oder schwärzliche Färbung hervorrufen dürfen. Wird aus 10 cc obiger Lösung das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt, so darf“ das Filtrat nach dem „Ein“dampfen und Glühen einen „wägbaren“ Rückstand nicht „hinterlassen“.

Vorsichtig aufzubewahren.

Zincum oxydatum.
Zinkoxyd.

„Ein“ zartes, amorphes, weisses, in der Hitze gelbes Pulver, „das“ in Wasser unlöslich, in „verdünnten Säuren löslich ist“.

Wird 1 g Zinkoxyd mit 3 cc Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine „braune“ Färbung nicht eintreten.

Schüttelt man 2 g Zinkoxyd mit 20 cc Wasser, so darf das Filtrat durch Baryumnitrat- und durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden.

In 10 Theilen verdünnter Essigsäure löse Zinkoxyd sich ohne Aufbrausen. Diese Lösung gebe mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine klare, farblose Flüssigkeit, welche weder durch Ammoniumoxalat-, noch durch Natriumphosphatlösung getrübt werden darf. „In 10 cc dieser Lösung darf der Zusatz von 2 oder 3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser eine braune oder schwärzliche Färbung nicht hervorrufen“.

Zincum sulfuricum.
Zinksulfat.

Farblose, in trockener Luft langsam verwitternde, in 0,6 Theilen Wasser

1) Im Zusammenhang an dieser Stelle mitgetheilt.

lösliche, in Weingeist aber unlösliche Krystalle. Die wässerige Lösung (1 = 10) reagirt sauer und besitzt einen scharfen Geschmack. Sie giebt mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag und wird durch Natronlauge zuerst gefällt, giebt aber mit einem Ueberschusse derselben eine klare, farblose Flüssigkeit, welche, nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, einen weissen Niederschlag ausfallen lässt.

Eine Lösung von 1 g des Salzes in 10 cc Wasser und 10 cc Ammoniakflüssigkeit soll klar sein; „Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser darf eine braune oder schwärzliche Färbung nicht hervorrufen".

Mit Natronlauge darf das Salz kein Ammoniak entwickeln. „Werden" 2 cc der wässerigen Zinksulfatlösung (1 = 10) mit 2 cc Schwefelsäure versetzt und „wird das erkaltete Gemisch" mit 1 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, „so darf", auch bei längerem Stehen, „zwischen den Schichten" eine gefärbte Zone „sich nicht bilden". Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

„Schüttelt man" 2 g Zinksulfat mit 10 cc Weingeist und filtrirt nach 10 Minuten, so „darf das" Filtrat, mit 10 cc Wasser verdünnt, „blaues Lackmuspapier" nicht verändern.

Vorsichtig aufzubewahren.
Grösste Einzelgabe 1,0 g.

Begründung: Zur Prüfung der Zinkpräparate auf Kupfer und Blei ist eine Methode in Vorschlag gebracht, die der Thatsache Rechnung trägt, dass aus einem Gemisch von Salzen dieser drei Metalle aus ammoniakalischer Lösung Blei und Kupfer durch Schwefelwasserstoff zuerst gefällt werden, während Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung zuerst das Zink und erst nach vollständiger Ausfällung dieses die Kupfer- und Bleisalze niederschlägt. Es wird dadurch eine exaktere und von Zufälligkeiten unabhängige Prüfung geschaffen. Für die Ausfällung des Zinks behufs Prüfung der Präparate auf Alkalien und alkalische Erden ist Schwefelwasserstoffgas an Stelle des häufig schwachen und unzuverlässigen Schwefelwasserstoffwassers in Vorschlag gebracht. Endlich ist eine gewisse Gleichmässigkeit bei der Prüfung der Zinkpräparate dadurch bedingt, dass, wo erforderlich, gleiche Quantitäten der Proben vorgeschrieben sind. Weitere Vorschläge betreffen redactionelle Aenderungen (s. auch Jahresber. 1893, S. 281).

Gold.

Eine *neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Goldes* hat G. Franceschi[1]) angegeben. Zu der Lösung des Goldsalzes setzt man $^1/_{10}$ Normallösung von neutralem Kaliumoxalat im Ueberschuss und in bekannter Menge zu, lässt einige Minuten aufkochen und dann erkalten. Demnächst filtrirt man, wäscht den Niederschlag und das Filter gut aus, setzt dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat 1 cc verdünnter Schwefelsäure zu, erwärmt und titrirt nach bekanntem Verfahren mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung. Aus dem Verbrauch von Kaliumpermanganatlösung berechnet sich der für das Goldsalz erforderlich gewesene Verbrauch an Oxalatlösung. Die Einwirkung

1) Bolletino Chimico-Farmaceutico 1894, Heft 2.

des Kaliumoxalats auf Goldsalz, sofern dieses, wie es in der Regel der Fall sein wird, als Chlorid vorhanden ist, verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$3C_2K_2O_4 + 2AuCl_3 = 6KCl + Au_2 + 6CO_2$$
$$498 \quad 606$$

Es entsprechen also 498 Th. Kaliumoxalat 606 Th. Goldchlorid oder 392 Th. metallischem Golde. Da die $^1/_{10}$ Normal-Kaliumoxalatlösung 8,3 g im Titer enthält, so zeigt 1 cc dieser $^1/_{10}$ Normallösung 0,00653 g metallisches Gold an. Von Wichtigkeit ist es, dass die Goldlösung keine freie Säure enthält. Statt der $^1/_{10}$ Normal-Kaliumoxalatlösung kann man auch $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung der Goldsalzlösung zusetzen und unmittelbar hinterher das gleiche Volumen $^1/_{10}$ Normal-Natron- oder Kalilösung.

Quecksilber.

Ein neues Verfahren zur *maassanalytischen Bestimmung des Quecksilbers* von J. Laborde [1]) beruht auf folgender bekannten Reaction: Lässt man gelöstes Zinnchlorür auf irgend eine gelöste Mercuriverbindung einwirken, so entsteht, so lange sich das Quecksilbersalz im Ueberschuss befindet, ein Niederschlag von Calomel, ist aber alles Quecksilber in Calomel übergeführt, so wirkt ein weiterer Zusatz von Zinnchlorür auf den Niederschlag ein, ihn theilweise zu Quecksilber reducirend, wodurch die vorher weisse Flüssigkeit eine charakteristische braune Färbung annimmt. — Die Zinnchlorürlösung wird bereitet, indem man 8 g Staniol in 100 cc heisser Salzsäure löst und auf 2 Liter auffüllt. Behufs längerer Aufbewahrung ist der Sauerstoff der Luft in geeigneter Weise abzuhalten. Die Flüssigkeit wird mit einer Quecksilberchloridlösung 10 : 1000 cc eingestellt und um die verzögernde Wirkung der Salzsäure der Zinnlösung zu vermeiden, fügt man bei dem Versuche auf 0,1 g $HgCl_2$ 5 cc einer Lösung hinzu, welche im Liter 100 g essigsaures Ammon und 100 g Essigsäure enthält. — Sind Lösungen, welche freie Mineralsäuren enthalten, zu titriren, so neutralisire man dieselben mit Ammoniak (bei Gegenwart von essigsaurem Ammon), die Salze haben dann keinen bemerkenswerthen Einfluss auf das Resultat der Bestimmung. Salze der Erdalkalien, die meisten Salze der anderen Metalle (mit Ausnahme derer von Eisen, Gold und Platin), die freien organischen Säuren oder deren Salze haben keinen störenden Einfluss auf die Reaction. Die Methode ist von grosser Empfindlichkeit, es können nach derselben noch Lösungen bestimmt werden, welche $^1/_{20000}$ Quecksiber enthalten, ebenso kann dieselbe natürlich auch in umgekehrter Weise benutzt werden, um Zinnchlorür in beliebiger Lösung mit einer eingestellten Quecksilberchloridlösung zu bestimmen.

Zur *Erkennung von Quecksilberdämpfen in der Luft* empfiehlt

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, No. 10.

G. Gaglio [1]) das folgende Verfahren. Palladiumchlorür wird in Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand nach dem Befeuchten mit Salzsäure und wiederholtem Eindampfen in 500 Theilen Wasser gelöst und als Reagens benutzt. Wird Luft, welche auch nur Spuren von Quecksilberdämpfen enthält, durch die Lösung geleitet, so wird Palladium metallisch abgeschieden und bildet auf dem Glase schwarze glänzende Flecke. — Mit Hülfe von Palladiumchlorür fand Gaglio [2]), dass die Ausathmungsluft bei der Schmierkur mit Quecksilbersalbe keine Quecksilberdämpfe enthält.

Einige Beobachtungen über das *Verdampfen von Quecksilber in Wohnräumen* veröffentlichte K. A. H. Mörner [3]). Verfasser hält es für wünschenswerth, dass bei der Desinfection von Wohnräumen mit Sublimat der Verbrauch derselben so weit als möglich, ohne dass dabei der Zweck der Desinfection verloren ginge, eingeschränkt würde.

Quecksilberchlorid. Versuche über die Haltbarkeit verdünnter Sublimatlösungen hat L. Vignon [4]) angestellt, um zu erfahren, welchen Einflüssen die Veränderungen zuzuschreiben sind, welche wässerige Sublimatlösungen (1 : 1000) im Laufe der Zeit erfahren. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieselben hauptsächlich auf Gegenwart alkalischer Körper zurückzuführen sind. Letztere können von dem Wasser herstammen, mit welchem die Lösung bereitet wurde, oder aus der Luft oder aus den zur Aufbewahrung dienenden Glasgefässen. Ausserdem würde als Ursache der Veränderung noch zu berücksichtigen sein der Einfluss von Staub oder organischen Stoffen, welche mit der Lösung in Berührung kommen.

Im Gegensatze zu den Behauptungen von L. Vignon, dass 0,1 %ige Lösungen von Sublimat in Wasser an der Luft sehr veränderlich seien, hat M. Tanret [5]) gefunden, dass Luft auf Sublimatlösungen in keiner Weise zersetzend einwirke, und dass vielmehr, wenn Zersetzung beobachtet wird, diese auf einen Gehalt an Ammoniak in der Luft zurückgeführt werden müsse.

E. Burcker [6]) hat sich mit Versuchen über die *Haltbarkeit wässeriger Sublimatlösungen* beschäftigt und ist hierbei zu nachstehenden Schlussfolgerungen gekommen: 1. Gewöhnliches Wasser bewirkt, infolge der Bestandtheile, welche es enthält, eine sofortige Zersetzung des Sublimats; diese Zersetzung schreitet weiter fort unter dem Einflusse der Luft, des Lichtes und der im Wasser und in der Luft enthaltenen mineralischen und organischen Stoffe. 2. Die begonnene Zersetzung wird aufgehalten oder erscheint doch wenigstens durchaus unbedeutend, sobald die Lösung der

1) Chem. Ztg. 1894, 5. 2) Therap. Monatsh. 1894, 319.
3) Ztschr. für Hyg. etc. XVIII, 1894, 2; Referat in Apoth. Ztg. 1894, 859.
4) Compt. rend. CXVII, 793. 5) ebenda 1081. 6) ebenda 1894, T. 118, 1345.

Einwirkung von Luft und Licht entzogen wird. 3. Mit destillirtem Wasser bereitete Sublimatlösungen erleiden nur ganz unbedeutende Zersetzung, selbst wenn sie der Luft und dem Lichte ausgesetzt bleiben.

Quecksilberchlorür. Ueber den *Molekularzustand des Calomeldampfes* hat Victor Meyer[1]) Untersuchungen angestellt. Das Calomel zeigt im Dampfzustande nicht die chemische Reaction der Quecksilberoxydul-, sondern diejenige der Oxydsalze; wird Calomel in einer porösen Thonzelle verdampft, so erhält man neben Sublimatkrystallen auch noch Quecksilbertröpfchen in verhältnissmässig bedeutender Menge. Der Dampf des Calomels ist also aus Quecksilberchlorid und Quecksilber zusammengesetzt: $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$. Es erhellt daraus auch, dass die Formel des Calomels nicht HgCl, sondern **Hg_2Cl_2** geschrieben werden muss. Fileti[2]) hat eingewendet, dass nach seinen Versuchen das Calomel die Formel HgCl habe und unzersetzt verdampfe, denn der Calomeldampf vermöge eine in den Dampf eingeführte, vergoldete, von kaltem Wasser durchströmte Kupferröhre nicht zu amalgamiren. V. Meyer beweist, dass selbst ein Gemenge von Quecksilberdampf und dem Dampf von überschüssigem Quecksilberchlorid die vergoldete Röhre nicht amalgamirt, weil eben im Augenblicke der Abkühlung sich Quecksilberchlorid und Quecksilber zu Chlorür vereinigen.

Thompson[3]) macht darauf aufmerksam, dass *Calomel und Jodtinctur* eine nahezu farblose Flüssigkeit mit rothem Bodensatz liefern. In der Flüssigkeit wurde Sublimat und etwas Jod nachgewiesen, der Bodensatz als Quecksilberjodid erkannt. Bei längerem Stehen trat vollständige Entfärbung ein, wahrscheinlich verursacht durch Bildung von Quecksilberjodochlorid und Chlorjod. Wenigstens giebt Quecksilberchloridlösung bei Zugabe von Jod zuerst einen gelben Niederschlag, der allmählich eine rothe Farbe annimmt und in der Flüssigkeit ist kein freies Chlor nachweisbar. Nun ist von Quecksilberjodochlorid bekannt, dass es in gelben rhombischen Krystallen auftritt, die sich in rothe tetragonale Krystalle umwandeln, und ferner ist Chlorjod eine farblose Verbindung. Es kann daher die obige Entfärbung ganz gut von dem durch die Gleichung $HgCl_2 + J_2 = HgClJ + JCl$ versinnbildlichten chemischen Process herrühren.

Interessante Mittheilungen über die *Wechselwirkung zwischen Jodoform und Calomel,* wenn beide zusammengemischt aufbewahrt werden, macht Schweissinger[4]). Das anfangs hellgelbe Gemisch färbte sich in diesem Falle, obwohl in gut verschlossenem Gefässe aufbewahrt, anfänglich vom Rande her roth, bis nach Verlauf einiger Monate der ganze Inhalt des Gefässes in eine rothe kry-

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 3143. 2) Journ. prakt. Chem. 1894, 222. 3) Zeitschr. d österr. Apoth.-Ver. 1894, 268. 4) Pharm. Centralh. 1894, 455.

stallinische Masse verwandelt war. In dieser war von den ursprünglichen Körpern mikroskopisch nichts mehr aufzufinden, da eine Umsetzung beider Körper zu einem Gemisch von Quecksilberchloridjodid mit Quecksilberjodid unter gleichzeitiger Entstehung von Chloroform eingetreten war, dessen Geruch beim Oeffnen der Flasche deutlich hervortrat. Liess man bei der mikroskopischen Untersuchung einen Tropfen Jodkalium unter das Deckglas fliessen, so entstanden zuerst am Rande grosse Krystalle von Kaliumquecksilberjodid, die aber schnell wieder zerfielen und in dem Ueberschuss von Jodkaliumlösung sich völlig lösten, worauf nur einige ölartige Tropfen von Chloroform im Gesichtsfelde zurückblieben.

Quecksilberjodid. Während Frankenheim annahm, dass rothes und gelbes Quecksilberjodid auch zwei isomere Formen von Dampf liefern, hat M. Berthelot[1]) gefunden, dass *in Dampfform nur eine Modification von Quecksilberjodid existire.* Rothes Quecksilberjodid geht beim Erhitzen in die gelbe Modification über, aber eine kleine Menge rothen Quecksilberjodids genügt, um die gelbe Modification in die rothe umzuwandeln.

Für *krystallisirtes Quecksilberjodür, auf feuchtem Wege bereitet,* giebt de François[2]) folgende Vorschrift: Man löst unter Erwärmen 50 g Quecksilberjodid in 100 g Anilin und 200 g Alkohol bei 90°, filtrirt und stellt einige Tage zum Auskrystallisiren bei Seite, worauf man die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen von Diphenylmercurodiammonium abfiltrirt und ihr 350 g Aether zufügt. Nach acht Tagen hat sich ein Absatz von gelben Plättchen Quecksilberjodürs gebildet, welche man auf einem Filter sammelt und successive mit kaltem Alkohol, kochendem Alkohol und mit Aether auswäscht. Durch Hinzufügung von Aether zur Mutterlauge kann man aus dieser noch mehrere Male Krystalle des Salzes erhalten. Dieselben sind durchsichtig, unlöslich in Wasser, Alkohol wie Aether, werden durch Kaliumhydroxyd unter Freiwerden von Quecksilber zersetzt, durch Ammoniak geschwärzt und sublimiren in der Wärme ohne Rückstand zu orangegelben Krystallen. Behandelt man sie unter dem Mikroskope mit Jodkaliumlösung, so sieht man sie sich schnell lösen und eine Unzahl minimaler Quecksilberkügelchen entlassen. Die Gründe für die Entstehung des Niederschlages erblickt Verfasser in Reductionsvorgängen, welche durch einen geringen Gehalt des Aethers (es war Aether des Handels von 65° verwendet worden) an Aldehyd ausgelöst werden, welchen letzteren Körper er in dem Aether nachgewiesen hatte. In der That konnte durch eine einpromillige Lösung von Aldehyd in Alkohol ebenfalls krystallisirtes Mercurojodid aus der Lösung des Quecksilberjodids in Anilin erhalten werden.

Als *Beweis der Existenz des Doppelsalzes Quecksilber-Natrium-*

1) Compt. rend. 1893, 827.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, No. 2.

chlorid giebt Linebarger[1]) folgenden Versuch an. 100 Mol. Essigäther lösen bei 40° 16 Mol. Quecksilberchlorid und vom Natriumchlorid nur 0,037 Mol. In einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in Essigäther löst sich eine bedeutende Menge Natriumchlorid auf und die hierbei entstehende Lösung ist dann im Stande, auch noch mehr Quecksilberchlorid aufzunehmen; sind genügende überschüssige Mengen beider Salze zugegen, so vermögen 100 Mol. Essigäther 40 Mol. Quecksilberchlorid und 20 Mol. Natriumchlorid aufzulösen. Das entspricht dem Doppel-Salz: $(HgCl_2)_2NaCl$.

Hydrargyrum-Kalium hyposulfurosum empfiehlt Dreser[2]) zu subcutanen Injectionen anstatt des Sublimats anzuwenden; 2,32 Th. entsprechen einem Theil Sublimat. Dreser's Vorschlag stüzt sich auf die Beobachtung, dass die Alkalisalze der unterschwefligen Säure ein sehr starkes Auflösungsvermögen für den durch Sublimat in einer alkalischen Eiweisslösung erzeugten Niederschlag besitzen. Das Kaliumquecksilberhyposulfit soll die Zusammensetzung $3Hg(S_2O_3)_2 + 5K_2S_2O_3$ besitzen mit 31,81 % Quecksilbergehalt, und soll durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in einer Lösung von unterschwefligsaurem Kali dargestellt werden. Aus dem Verhalten, welches dieses Salz bei der Elektrolyse zeigt, folgert Dreser, dass das Quecksilber darin in Form einer Quecksilbersäure, nämlich als quecksilberunterschweflige Säure von der Zusammensetzung $Hg\left\langle\begin{matrix}S-SO_3H\\S-SO_3H\end{matrix}\right.$ vorhanden sei. Im Organismus der Kaltblüter findet erst durch Zerfall der Hyposulfitgruppe eine allmähliche Abspaltung von Quecksilber statt, während bei Warmblütern dieser Process ohne merkbaren Zeitverlust vor sich geht.

Bei *Darstellung des Hydrargyrum praecipitatum album nach dem Deutschen Arzneibuch* erhält man meistens ein nicht genügend weisses Präparat, da während des Trocknens die äussere Schicht des zerbröckelten Presskuchens durch Bildung von Quecksilberoxyd schwach gelblich zu werden pflegt. Die Entstehung der erst während des Trocknens auftretenden Färbung rührt gewöhnlich von nicht sachkundigem Auswaschen her, vorausgesetzt, dass die Vorschrift des Arzneibuches genau eingehalten wurde. Ein weisses Präparat wird nach Ronde[3]) unter Einhaltung der Vorschrift des Arzneibuches nach folgenden drei Methoden erhalten: 1. Von dem entstandenen Niederschlage wird abgehebert oder decantirt und nach dem Umrühren mit (18 Th.) Wasser ohne Nachwaschen gesammelt, abgepresst, getrocknet und gepulvert. 2. Nach dem Ablaufen von dem gesammelten Niederschlage wird dieser mit (18 Th.) Wasser angerührt und nach 1. verfahren. 3. Der gesammelte Niederschlag wird mit (18 Th.) Wasser, welches 2 % officinellen Ammoniaks enthält, ausgewaschen. — Uebrigens

1) durch Pharm. Centralhalle 1894, 355. 2) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. XXXII, 456. 3) Pharm. Ztg. 1894, 360.

bemerkt Ronde zu der Fassung des Artikels, dass das Auswaschen auf einem Filter nur bei Darstellung kleiner, nicht aber grösserer Mengen möglich ist; ferner pflegt man Niederschläge auszupressen, da man sonst lange bei 30° trocknen kann. Das Präparat in Form einer weissen Masse vorräthig zu halten, ist überflüssig, weil nur das amorphe Pulver allein Verwendung findet. Diese gesiebte Form garantirt gleichzeitig genügendes Trocknen, da nicht vollkommen trockenes Präcipitat — und dieses sind die weissen Massen im Innern — zur Zersetzung neigt.

Quecksilberoxyd. Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches (s. Jahresber. 1893. 278) schreibt bei der *Prüfung des rothen wie gelben Quecksilberoxyds auf Chloride* eine mit Hülfe von Essigsäure bereitete wässerige Lösung vor, während das Arzneibuch Salpetersäure verwenden liess; Th. Salzer [1]) bemerkt hierzu, dass die Essigsäure im Ueberschuss zugefügt werden muss, weil sonst bei dem nachfolgenden Zusatz von Silberlösung durch niederfallendes Silberacetat eine Täuschung hervorgerufen werden könnte.

Ueber die *Umwandlung des Quecksilbersulfids in rothes durch Druck* berichtet Spring [2]).

Ueber *Verfälschung von Zinnober* berichtete N. Bjerre [3]). Einige vom Verf. untersuchte Proben Zinnober zeigten eine ausserordentlich lebhafte Farbe, die sehr verdächtig schien. Die Untersuchung ergab, dass er zum grössten Theile aus Mennige bestand, welche ausserdem noch mit Eosin gefärbt war. Der Auszug mit Weingeist bildete eine rothe, grünlich fluorescirende Flüssigkeit, welche bei Zusatz von Säure sich entfärbte.

3. Organische Verbindungen.

I. Methanderivate.

a. Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n+2}$ und Substitute.

Paraffinum liquidum und solidum. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfahl, dem Schlusssatz der Artikel des Arzneibuches folgende Fassung zu geben: A. Paraffinum liquidum. „Mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier darf durch das vorher gut durchgeschüttelte flüssige Paraffin auch nach längerer Berührung nicht geröthet werden". — B. Paraffinum solidum. „Geschmolzenes Paraffin darf blaues Lackmuspapier, welches

1) Pharm. Ztg. 1894, 863. 2) Chem. Ztg. 1894, 1620. 3) Nord. Farm. Tidsskr. durch Apoth. Ztg. 1894, 230. 4) Apoth. Ztg. 1894, 197.

zuvor mit Wasser angefeuchtet ist, auch nach längerer Berührung nicht röthen".

Begründung: Nach Salzer's Beobachtung (Pharm. Centralh. 1891, 178) ertheilte ein Paraffin, welches 0,025 % Schwefelsäure enthielt, dem damit gekochten Weingeiste nicht die geringste saure Reaction, wohl aber röthete dasselbe mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier. Die Prüfungsmethode des Arzneibuches ist dementsprechend verändert.

Zur Bereitung einer guten Paraffinsalbe würde es sich empfehlen, das hoch schmelzende, krystallinische Ceresin durch Petroleum-Paraffin zu ersetzen.

La Réole und Dupin [1]) schlagen vor, auf den von ihnen öfters beobachteten *Zusatz pflanzlicher oder thierischer Fette zu Vaselin* in der Weise zu prüfen, dass man mit einer bestimmten Menge des zu prüfenden Vaselins (5 g) eine bestimmte Menge (5 Tropfen) einer Kaliumpermanganatlösung von feststehender Concentration im Mörser verreibt. Ist das Vaselin rein, so wird die rosarothe Farbe des Gemisches sich nicht ändern, sind hingegen thierische oder animalische Fette beigemengt, so schlägt es in Kastanienbraun um. Das Verfahren ist einfacher als der Verseifungsprocess und soll so genau sein, dass es auch zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ausgearbeitet werden könne.

Sehr verdünnte, durch Aetzalkali entfärbte Fuchsinlösungen nehmen auf Zusatz von Säuren ihre ursprüngliche Färbung wieder an. Auf diese Thatsache gründet sich ein von W. de la Royère [2]) angestelltes Verfahren zum *Nachweis von pflanzlichen und thierischen Oelen im Mineralöl.* Das Reagens wird durch Lösen von 0,5 g Fuchsin (Rosanilin-Chlorhydrat) in einem halben Liter kochenden Wassers und vorsichtigen Zusatz von 30 %ig. Natronlauge bis zur Entfärbung bereitet. Zuviel Alkali ist zu vermeiden, da die Empfindlichkeit des Reagens dadurch leidet. Man füllt alsdann mit Wasser zu einem Liter auf und bewahrt die Lösung in gut verschlossenen Flaschen. Zur Untersuchung selbst werden einige Tropfen des Oeles mit zwei Tropfen des Reagens in eine Porzellanschale gebracht und mittelst eines Glasstabes heftig durcheinander gerührt. Die Gegenwart von pflanzlichen und thierischen Oelen giebt sich durch Rothfärbung kund. Mineralöl ändert die entfärbte Fuchsinlösung nicht.

Schwefelgehalt des gebleichten Vaselins. Die von C. N. [3]) mitgetheilte *Schwarzfärbung von Bleisalbe,* welche bei der Bereitung derselben mit gebleichtem amerikanischen Vaselin eintritt, bestätigt A. Schneider [4]) und bemerkt, dass die Beobachtung, wonach beim Schmelzen von Vaselin in einem Silbertiegel das Metall durch Schwefelsilber braun anläuft, ihm schon vor Jahren von B. Hirsch mitgetheilt worden sei. Schneider glaubt indess,

---

1) L'Union pharm. 1894, No. 8. 2) Revue internationale des falsifications etc. 1894, 9. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1894, 430. 4) Pharm. Centralh. 1894, 714.

dass bei den Sorten, welche er in Händen gehabt hat, Natriumthiosulfat als Verunreinigung werde angenommen werden müssen, dessen Gegenwart sich dadurch erklären liesse, dass das Vaselin mittelst Chlor gebleicht und der Ueberschuss desselben durch Thiosulfat beseitigt worden ist. Die Probe mittelst Silberblech oder einer blank geputzten Silbermünze lässt sich schon mit 20 g Vaselin ausführen; zu einem weiteren Nachweis muss man bedeutend grössere Mengen in Arbeit nehmen, und aus 300 g Vaselin sind bloss so geringe Mengen durch Schmelzen und Durchrühren mit heissem Wasser auszuziehen, dass nur die empfindlichsten Reactionen ein positives Resultat geben. Wurden 300 g Vaselin in vorgenannter Weise mit 100 g heissem Wasser ausgelaugt und die wässerige Flüssigkeit auf 100 cc eingedampft, so traten einige der für Schwefligsäure und Thioschwefelsäure gleichzeitig charakteristischen Reactionen, weil zu wenig Substanz vorhanden war, nicht ein. Nachstehende Reactionen gaben aber einen positiven Ausfall: 1. Der wässerige Auszug, welcher mit Baryumchlorid nicht reagirte, that dieses, wenn vorher Jodjodkaliumlösung zugesetzt worden war. 2. Eisenchlorid färbte die wässerige Lösung hell violett, und nachdem diese Färbung beim Erwärmen verschwunden war, gab Kaliumferricyanid eine Reaction auf Eisenoxydulsalz. Namentlich diese letztere Reaction ist charakteristisch für Thiosulfat; schwefligsaure Salze geben diese Reaction nicht.

Vaselon als Ersatzmittel für Vaselin ist nach den Neuesten Erfind. und Erfahr. eine Auflösung der Producte der trocknen Destillation von Stearinsäure beziehentlich Rinderfett mit Kalk (welche mit den Namen Stearon und Margaron belegt werden) in Vaselinöl [1]).

Um der *Verschiedenheit in der Nomenklatur der Vaselinpräparate* ein Ende zu machen und eine gleichmässige Ausführung der bez. Recepte in den Berliner Apotheken herbeizuführen, hat man im Verein der Apotheker Berlins beschlossen, als „Vaselinum" Vaselinum flavum, als „Vaselinum album" das gebleichte viskose Präparat und nur als „Ungt. Paraffini" das gleichnamige Präparat des D. A.-B. zu dispensiren.

Seit einiger Zeit stellt F. W. Klever in Köln aus Vaselinöl unter Anwendung von comprimirtem Sauerstoff und starkem Druck durch Erhitzen in Autoclaven ein Product *Vasogen* (s. Jahresber. 1893, 284) her, welches seine Eigenschaft, mit Wasser zu emulgiren, auf eine für praktische Zwecke völlig ausreichende Zeit beibehält. Die Oele reagiren alkalisch in Folge eines Gehalts an freiem Ammoniak, welches zur Erhaltung der Emulgirbarkeit nothwendig ist. In Folge dieses Ammoniakgehaltes verlangt das Vasogen eine sorgfältige Aufbewahrung in gut verschlossenen und möglichst vollständig gefüllten Gefässen; es bleibt unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaassregel über Jahresfrist hinaus völlig

1) Pharm. Centralh. 1894, 280.

unverändert. Der Name Vasogen ist aus Vaselinum oxygenatum (nicht oxydatum) zusammengezogen, denn es liegt ein nur theilweise verändertes Vaselin vor. Ein Theil der Kohlenwasserstoffe, und zwar die am leichtesten oxydirbaren Bestandtheile, sind oxydirt und diese Oxydationsproducte sind es, welche in Verbindung mit dem zugesetzten Ammoniak den unveränderten Rest der Kohlenwasserstoffe derart umgeben und einschliessen, dass sie dieselben beim Hinzutreten von Wasser in Emulsion bringen; auch andere in Wasser unlösliche Körper wie Jodoform etc. werden, wie früher schon angegeben wurde, durch Vermittelung des Vasogens in wässerige Emulsion gebracht. (Nach Versuchen von Dahmen zeigten sich nach Einreibung von Jodoformvasogen auf Brust und Nacken nach Verlauf von 7 Stunden die ersten Spuren von Jod im Harn.) Eine grosse Bedeutung wird dem Vasogen für subcutane Injectionen zugeschrieben, da es mit seiner Fähigkeit, aufgesaugt zu werden, fast völlige Reizlosigkeit verbindet. Aus dem festeren Vaselin gelang es auch, ein festes Vasogen darzustellen, das als Salbengrundlage Verwendung findet; es nimmt 50 % Wasser auf, ohne zu zerfliessen und lässt sich ohne irgend welche Zusätze leicht mit Quecksilber verreiben [1]).

Im Anschluss an diese und frühere Mittheilungen entnehmen wir einer Mittheilung der Firma F. W. Klever in Köln Folgendes: Nach Einreibung von Kreosotvasogen wird die Haut vollständig pergamentartig; es ist also nothwendig, das Kreosotvasogen nach jedesmaligem Einreiben sorgsam mit Wasser wieder abzuwaschen. Schon nach zweimaligen Einreibungen fanden sich in dem Destillate des Harns Phenole vor, während der Harn sich vorher frei davon gezeigt hatte. — Das Jodoformvasogen ist ein ausgezeichnetes Vernarbungsmittel, sowohl bei oberflächlichen Wunden, wie auch bei tieferen Geschwüren. Oberflächliche Wunden werden in ihrer ganzen Ausdehnung mit dem Jodoformvasogen bedeckt, darauf Jodoformgaze, dann Watte und Guttaperchapapier gelegt [2]).

Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff. D. R.-P. 72999 für Müller & Dubois in Rheinau. Ein Gemisch von Chlorschwefel — zweckmässig im Ueberschuss — und Schwefelkohlenstoff werden unter Zusatz von Metallen, wie Eisenpulver, oder von Metallchloriden, wie Eisenchlorid, erwärmt: $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$. Die von ausgeschiedenem Schwefel abgelassene Flüssigkeit wird behufs Trennung des Tetrachlorkohlenstoffes vom überschüssigen Chlorschwefel der fractionirten Destillation unterworfen. An Stelle von Chlorschwefel S_2Cl_2 können auch die höher chlorirten Verbindungen des Schwefels verwendet werden.

Tetrachlorkohlenstoff kommt neuerdings unter dem Namen „Phönixin“ in den Handel. Dieser absolut unbrennbare Stoff würde für manche Zwecke das Benzin zu ersetzen im Stande

---

1) Vortrag von Lohr im Hamburger Bezirksverein der Deutsch. Gesellsch. f. angew. Chemie; durch Pharm. Centralh. 1894, 448.

2) durch Pharm. Centralh. 1894, 635.

sein, wenn nicht der hohe Preis des Tetrachlorkohlenstoffs, der das 6- bis 8fache des Preises für unverzolltes Benzin ausmacht, seiner Einführung in grossem Maassstabe im Wege stände [1]).

C. Binz [2]) verwahrt sich gegen die Annahme, dass er in dem im Laufe des vorigen Jahres vor der Gesellschaft für Natur- und Heilkunde gehaltenen Vortrag, als er hervorhob, dass *Chloroform sich nur bei Gegenwart von Wasser zersetze* (s. Jahresber. 1893, 290) etwas Neues habe sagen wollen. Das Referat über Schacht's [3]) darauf bezügliche Aeusserung in der Sitzung der Pharm. Gesellschaft vom 7. December 1893 sei danach zu berichtigen.

Thilo [4]) schlägt vor, bei der *Vergleichung der Chloroformsorten die physikalischen Reactionen* derselben in Betracht zu ziehen, welche theilweise empfindlicher seien, als die chemischen. Die Verschiedenheiten der Lichtbrechungsexponenten und die verschiedene Viskosität sollen hierfür Anhaltspuncte liefern. Vorläufig führt Thilo seine Vorschläge experimentell in Bezug auf den verschiedenartigen Verlauf der Destillationspuncte zweier Chloroformsorten durch. Diese Destillationspuncte, auf Abscissen und Ordinaten aufgetragen, ergaben von einander abweichende Kurven, aus deren Verlauf sich ein Vergleich der Chloroformsorten, noch nicht aber ein Schluss auf den Charakter der den Siedepunct beeinflussenden Substanzen ziehen lässt.

C. Schacht [5]) berichtet über einige *Chloroformsorten,* welche dem Lichte ausgesetzt gewesen waren und von der Lichtempfindlichkeit derselben einen schlagenden Beweis liefern. Die Angabe von Biltz, dass man alkoholfreies Chloroform nicht nur in dunkeln Flaschen, sondern diese auch noch in Papp- oder Holzschachteln aufbewahren soll, fand der Verf. als durchaus nothwendig bestätigt. In der in englischer Sprache zu dem Zwecke, die Biltz- und Schacht'schen Untersuchungen in England bekannt zu machen, erfolgten Veröffentlichung hat D. Brown die Erklärung vermisst (s. Jahresber. 1893, 291), warum in alkoholhaltigem Chloroform ebenso wie in alkoholfreiem nach der Zersetzung angeblich freies Chlor und Phosgen auftreten, und forderte eine Erklärung, in welcher Weise der zugesetzte Alkohol in Bezug auf die Verminderung der Zersetzung wirke. Es galt daher, die Natur der aus dem Alkohol durch Einwirkung von Phosgen und Chlor entstehenden Verbindungen weiter zu ergründen. An zwei Sorten mit nur sehr geringem Alkoholzusatz (Pariser und Anschütz-Chloroform) wies nun Schacht im Gegensatz zu Brown nach, dass der vorhanden gewesene Alkohol durch die Zersetzung endlich ganz zum Verschwinden gebracht worden ist. Der in dem Chloroform vorhandene Alkohol durchläuft mithin verschiedene Stadien der chemischen Veränderung, indem derselbe mit dem Chlor oder

---

1) Chem.-Ztg. 1894, 1447. 2) Pharm. Centralh. 1894, 287.
3) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 197. 4) Pharm. Ztg. 1894, 543.
5) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 197.

mit dem Phosgen oder mit beiden anfangs solche Verbindungen eingeht, welche noch auf Dichromatlösung einwirken, durch die weitere Einwirkung der Zersetzungsproducte des Chloroforms aber schliesslich vollständig chemisch verbraucht wird. Die anfangs gebildeten niedrigen Stufen der Chlorirung bezw. Phosgenisirung des Alkohols entfärben noch die Dichromatlösung, während bei weiterer Einwirkung der Zersetzungsproducte die höheren Chlorstufen sich bilden, die nicht mehr auf die Dichromatlösung einwirken. Schacht erklärt es mithin für bestätigt, dass nicht der Alkohol bei Gegenwart von Chlor und Phosgen auf die Dichromatlösung einwirkt, sondern die entstandenen Verbindungen, wie Chloräthyl und Phosgenalkoholid.

Ueber die *kritische Temperatur als Criterium der Reinheit für Chemikalien;* von Altschul[1]). Derselbe theilt mit, dass man in letzter Zeit versucht habe, nach Pictet'schem Verfahren Pental zu reinigen und es hat sich gezeigt, dass das käufliche Pental C_5H_{10} Aldehyd enthält. Auffällig ist, dass der Siedepunct des gereinigten Pentals von demjenigen des ungereinigten nicht abweicht, hingegen ist ein Unterschied in der kritischen Temperatur vorhanden, welche bei gereinigtem Pental 201°, bei käuflichem 199,5° beträgt, also ein Unterschied von 1,5°. Ueberhaupt dürfte die kritische Temperatur häufiger als Criterium der chemischen Reinheit herangezogen werden können. So wird im Lachgas die geringste Verunreinigung dadurch kenntlich, dass dieselbe die Verflüssigung des Lachgases erschwert, ja zuweilen unmöglich macht. Schon Thoms und Thilo haben darauf hingewiesen, dass die physikalischen Reactionen viel empfindlicher seien als die chemischen, und haben nachgewiesen, dass zwei Guajakol- oder Jodoformsorten von verschiedener Reinheit verschiedene Gefrierpuncterniedrigungen und verschiedene Lichtbrechungsexponenten zeigen. Im Pictet'schen Laboratorium benutzt man zur Bestimmung der kritischen Daten ein einfaches Luftbad, welches aus drei ineinander gesetzten Kästen aus Messingblech besteht, die mit Fenstern aus Glimmer an den gegenüber liegenden Seiten versehen sind. Der mittlere Kasten ist länger als der innere und trägt unten einige Drahtnetze, welche eine bessere Vertheilung der Heizgase bewirken. Der äussere Kasten ist mit einem Asbestmantel umgeben. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem zugeschmolzenen Röhrchen und kann durch die Glimmerfenster beobachtet werden. Unter sehr vorsichtigem Erwärmen notirt man dann den Punct, bei welchem der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand stattfindet, erwärmt sodann 3—4° höher, um nachher durch Regulirung der Flamme ebenso langsam wieder abzukühlen und beim Auftreten von Nebeln die Temperatur abermals zu notiren. Das Mittel beider Zahlen, welche übrigens sehr wenig von einander verschieden sind, wird als die kritische Temperatur bezeichnet. Altschul fand diesen Punct für Pictet'sches Chloro-

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 252; Pharm. Ztg. 1894, 778.

form bei 258,8°, für Chloräthyl bei 181° und für Pental bei 201°. Der kleinste Zusatz von Alkohol oder Aether beeinflusst diese Daten so ausserordentlich, dass beispielsweise bei Chloroform mit Alkohol ein Unterschied von 3,8° eintrat, während der Siedepunct nur eine Aenderung um 0,1 bis 0,2° zeigte. Bei Chloräthyl bewirkte die gleiche Menge Alkohol ein Steigen der kritischen Temperatur um 6, während der Siedepunct nur um 0,6° stieg. Bei Pental änderte sich die kritische Temperatur um 1,5°, während der Siedepunct unverändert blieb. Zum Schlusse macht Altschul noch die Bemerkung, dass Chloroform ohne Alkohol, wenn es von der Luft abgeschlossen ist, viel haltbarer ist als mit Alkohol. Chloroform mit Alkohol wird nach mehreren Bestimmungen braun, während es ohne Alkohol mehrmals bis zur kritischen Temperatur und auch 50° höher erhitzt werden kann, ohne sich zu verändern.

Bromoform. Zur *Darstellung von Bromoform* benutzt P. Fromm[1]) die Einwirkung von unterchlorigsaurem Calcium auf Bromalkali und Aceton; das bei der Destillation übergehende ölige Product wurde nach dem Waschen und Trocknen der Rectification unterworfen, wobei es zwischen 148 und 189° C. überging und der letzte Theil im Kühler krystallinisch erstarrte. Wurden die Verhältnisse so gewählt, dass auf 2 Mol. Aceton 6 Mol. Kaliumbromid und 3 Mol. unterchlorigsaures Calcium kamen, so destillirte reines Bromoform und zwar wurden so ca. 33 % des theoretisch zu erwartenden Bromoforms erhalten. Es war indess möglich, die gesamte Menge von Brom als Bromoform zu gewinnen, wenn man das auf ca. 50° erkaltete Reactionsgemisch unter Beigabe der gleichen Menge $Ca(ClO)_2$, $^3/_4$ Theile $(CH_3)_2CO$ darauf $^1/_2$ Theile $(CH_3)_2CO$ noch dreimal nacheinander im Wasserdampfstrom destillirte, bis keine Oeltröpfchen mehr übergingen. Vereinigte man nun die gesammten Destillate, schüttelte längere Zeit mehrfach mit concentrirter H_2SO_4, trocknete und entsäuerte mit Na_2CO_3 und fing das beim Rectificiren bei 149 bis 150° C. Uebergehende auf, so erhielt man fast die theoretisch mögliche Menge an Bromoform. Die mit demselben angestellten Reactionen wurden von dem Präparat gehalten bis auf die Probe mit ammoniakalischer Silberlösung. Schüttelte man das Bromoform mit Wasser und filtrirte das letztere ab durch ein genässtes Filter, so gab dieses Filtrat, selbst bei einem unter 20 mm Druck abdestillirten Bromoform nach Verlauf von 10—15 Minuten eine Färbung: darnach ist wohl anzunehmen, dass bei der leichten Entmischbarkeit desselben diese Reaction durch die Natur des Bromoforms selbst bedingt sei. — Die Bildung des als Nebenproduct erhaltenen krystallinischen Körpers allein wurde erreicht, wenn auf 1 Mol. $(CH_3)_2CO$ 6 Mol. KBr und 6 Mol. $Ca(ClO)_2$ angewendet und die Destillation im Wasserdampfstrom ausgeführt wurde. Es resultirten so ca. 40

1) Pharm. Ztg. 1894, 164.

bis 45 % vom angewendeten Brom eines Körpers, der aus Weingeist krystallisirt, in langen Tafeln erhalten wurde, bei 92° C. schmolz und bei 189° C. siedete und sich als Bromkohlenstoff CBr_4 erwies.

Feuchtes Jodoform. G. Vulpius [1]) berichtet über eine Lieferung Jodoform, welches im Exsiccator 13 % Wasser verlor. Das letztere rührte nach Ansicht des Verfassers möglicher Weise von der Darstellung her, welche neuerdings vielfach durch Einträufeln einer verdünnten Lösung von Natriumhypochlorit in eine Lösung von 50 Th. Kaliumjodid, 2 Th. Aetznatron und 2 Th. Aceton in 2000 Th. Wasser vorgenommen wird. Bei 1 kg Jodoform bedeuten jene gefundenen 13 % Wasser einen Minderwerth von etwa 4 Mk., ausserdem ist der Wirkungswerth beeinträchtigt. Die Prüfung des Jodoforms auf Wassergehalt erscheint Verfasser unerlässlich; er schlägt vor zu verordnen, dass 100 Th. Jodoform beim Trocknen über Schwefelsäure nicht mehr als 1 Th. an Gewicht verlieren dürfen. Will man das Jodoform bestimmen, so kann man dies durch Wägung oder Messung ausführen. Im ersteren Falle behandelt man das Jodoform mit 25 %ig. Silbernitratlösung, wobei das nach der Gleichung $CHJ_3 + 3AgNO_3 + H_2O = 3AgJ + 3NO_3H + CO$ entstehende Silberjodid auf die Waage gebracht wird, während die maassanalytische Bestimmung auf der Spaltung des Jodoforms in Natriumjodid und Natriumformiat beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge beruht. Man verwendet hierzu etwa 0,1 g Jodoform und titrirt das entstandene Natriumjodid mit Silbernitrat unter Benutzung von Kaliumchromat als Indicator, wobei 1 cc $^1/_{100}$ Norm.-Silberlösung 0,001313 g Jodoform entspricht.

Mit Rücksicht darauf, dass die Mittheilung von Vulpius über den festgestellten hohen Wassergehalt einer Jodoformsorte von Finzelberg [2]) als unzutreffend hingestellt wird, weil mehrere Jodoformsorten einer bestimmten Fabrik einen Wassergehalt von nur 1 % aufweisen, hat sich Vulpius [3]) genöthigt gesehen, seine Mittheilung aufrecht zu erhalten und zu wiederholen, dass der Name des Lieferanten jenes stark wasserhaltigen Jodoforms jeden Gedanken an eine absichtlich vorgenommene Beschwerung mit Wasser unbedingt ausschliesse.

Ueber die *Zersetzung des Jodoforms* äussert sich Dr. von Stubenrauch in seiner bei J. B. Hirschwald in Leipzig erschienenen Schrift „Das Jodoform und seine Bedeutung für die Gewebe“ dahin, dass die Zersetzung für die Wirksamkeit des Jodoforms auf die Gewebe zur Bedingung gehöre. Die Zersetzung trete stets, und zwar innerhalb oder ausserhalb der Gewebe ein. Letzteres ist bekanntlich der Fall in Lösungen mit Aether, Alkohol und Oel, sowie in Mischungen mit Wasser, Gummilösung oder Glycerin. In letztgenannten Mischungen er-

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 259. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 184.
3) Pharm. Centralh. 1894, 347.

folgte die Zersetzung — was von anderen Autoren bezweifelt wird — auch bei Ausschluss des Lichtes, sofern höhere Temperaturen darauf einwirken. In der Wärme des strömenden Wasserdampfes werden aus Jodoformmischungen stets gewisse Mengen von Jod und Jodwasserstoff frei, welche entweder gebunden oder bloss gelöst werden, je nach der Natur der anwesenden organischen Substanzen. Die Menge des bei 90 bis 100° aus Jodoform frei werdenden Jods richtet sich nach Stubenrauch's Beobachtungen je nach der Beschaffenheit der einzelnen Vehikel und nach dem grösseren oder geringeren Luftzutritt, ist aber unabhängig von der Form des Präparates. Starke Zersetzung erfährt das Jodoform in der Wärme des strömenden Wasserdampfes durch Glycerin. Infolge des Verpfropfens der Gefässe könne ein grosser Theil des in der Sterilisationswärme aus dem Jodoform frei werdenden Jodes nicht entweichen und werde von der Flüssigkeit aufgenommen, bezw. von der in derselben enthaltenen organischen Substanz gebunden. Dass aber nicht nur freies Jod gelöst sei, sondern auch eine Verbindung desselben, wahrscheinlich Jodwasserstoff, in der Flüssigkeit vorhanden sei, beweise der Umstand, dass auf Zusatz von Chloroform allein die charakteristische Rothfärbung des Jodes nicht auftrete, sondern erst nach Zusatz von Salpetersäure. Innerhalb des Körpers findet nach Stubenrauch eine Zersetzung des Jodoforms in reichlichem Maasse statt, so namentlich in Wunden, in welchen lebhafte Reactionsvorgänge sich abspielen. Mit dem Albumin der Gewebesäfte bildet das aus Jodoform frei gewordene Jod Jodalbumin, welches, wenn flüssig, resorbirt werden kann, wenn nicht, weiter zersetzt wird. Den Körper verlässt das Jodoform in Form löslicher Jodverbindungen und die locale wie auch die allgemeine Wirkung des Jodoforms ist danach nur eine protahirte Jodwirkung [1]).

Generalarzt a. D. G. J. C. Mueller [2]), welcher sich mit den Zersetzungs- und Resorptionsvorgängen, die bei der therapeutischen Anwendung von Jodoform in Betracht kommen, sehr eingehend beschäftigt (s. Jahresber. 1893, 295), vertritt u. A. die Ansicht, dass das Jodoform als solches und nicht durch Jodabspaltung wirke, eine Ansicht, die dadurch bestätigt werde, dass Jodol, Aristol und Europhen gegen das Jodoform nicht aufkommen können. Zugleich hält er Jodoformvasogene für eine sehr glückliche Anwendungsform.

Die seither über die *Zersetzbarkeit der Jodoformlösungen* veröffentlichten Befunde veranlassten Ed. Schär, durch F. Kraft [3]) eine Reihe bezüglicher Versuche anstellen zu lassen, die im Wesentlichen Folgendes ergaben: Fein pulverisirtes Jodoform ergiebt mit der 50—100fachen Menge Wasser und etwas Stärkelösung ohne Luftabschluss im Dunkeln oder in schwach diffusem Tageslichte selbst nach 1—2 Tagen keine Jodabscheidung und Bildung von

1) Pharm. Ztg. 1894, 197. 2) Deutsche med. Wochenschr. 1894, No. 38. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, No. 40.

Jodamylum, wogegen unter gleichen Bedingungen bei Einwirkung directen Sonnenlichtes schon in weit kürzerer Zeit blaue Jodstärke bemerkbar wird. Im directen Lichte nahmen die Mischungen auch dann noch Blaufärbung an, wenn die Gefässe vollkommen hermetisch geschlossen und gefüllt waren und in geringerem Maasse war selbst nach vorhergegangenem Auskochen der Flüssigkeit noch Jodausscheidung bemerkbar. Es ist hieraus zu schliessen, dass Licht und Luft, resp. Sauerstoff bei der Jodabscheidung betheiligt sind, und dass bei diesem Vorgange auch das Jodoform selbst seine Wirkung ausübt. — In einer Mischung von Jodoform mit wässriger Stärkelösung findet durch Wasserstoffsuperoxyd eine Bläuung auch im Tageslichte nicht statt, wohl aber in einer ätherischen Lösung, da das Wasserstoffsuperoxyd leichter auf gelöstes als festes Jodoform einwirkt. Auffallend stärker war die Wirkung auf die wässrige Mischung bei Anwesenheit von etwas Ferrosulfat, da Ferrosalze schon in sehr kleinen Mengen den Sauerstoff des genannten Superoxyds mit den Eigenschaften des Ozons auf zersetzbare, resp. oxydirbare Substanzen übertragen und deshalb zum Nachweise minimaler Quantitäten von H_2O_2 benutzt werden können. — Die 1—5 %igen Jodoformlösungen in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff- und Petroläther zeigten bald bräunliche Färbung und bläuten Stärkelösung, wobei die Bläuung mit der Intensität des Schüttelns, der Stärke der Belichtung und der Vermehrung des Luftzutritts zunahm. Lösungen von Jodoform im Tageslichte erleiden nach Stärkezusatz selbst im directen Sonnenlichte keine Klärung, was in der jodbindenden Kraft gewisser Terpene seinen Grund hat. — Am leichtesten wird die Jodabscheidung aus Jodoform durch Aether eingeleitet und zwar nicht allein durch warserstoffsuperoxydhaltigen, sondern bei Luft- und Lichtzutritt auch durch Aether für sich, wobei die Wirkung in beiden Fällen auf dem Einflusse thätigen Sauerstoffs beruht. Die Veränderung der Jodoformlösungen kann aber keineswegs einfach durch Sauerstoffwirkung auf die Lösungsmittel und Bildung oxydirender, das Jodoform verändernder Substanzen erklärt werden, sondern durch ein dem Jodoform wie manchen anderen organischen Körpern zukommendes Vermögen, nämlich durch die Eigenschaft, den gewöhnlichen Luftsauerstoff in den ozonisirten oder einen ähnlich wirkenden thätigen Zustand überzuführen. — Die Veränderungen, welche officieller Aether (d. h. wasser- und alkoholhaltiger) bei Licht- und Luftzutritt erleiden, können, wie Verf. bereits früher (s. Jahresber. 1887) besprochen hat, namentlich zweierlei Art sein. In dem einen Falle treten bei Zutritt von Sauerstoff Oxydationsprocesse ein, als deren Hauptproduct Wasserstoffsuperoxyd zu betrachten ist, in anderen Fällen kann, vermuthlich vorübergehend, eine äusserst stark oxydirende Verbindung auftreten, welche alle Reactionen ozonisirten Sauerstoffs aufweist; kleinste Mengen dieser noch nicht isolirten Verbindung genügen, um eine ätherische oder sonstige Jodoformlösung, welcher etwas Stärke zugesetzt worden ist, zu bläuen.

E. Schär prüfte auch zwei neue Jodoformsorten auf ihr Verhalten und constatirte, dass das in Frankreich aus Aceton durch Einwirkung von unterjodigsaurem Salze dargestellte Jodoform-Casthellaz und das elektrolytisch dargestellte Jodoform keinerlei nennenswerthe Unterschiede von anderen Sorten in Bezug auf die Zersetzbarkeit ihrer Lösungen zeigten, obgleich sich dieselben unzweifelhaft durch relatives Fehlen gewisser noch unbekannter, stark riechender Verunreinigungen auszeichnen.

Ueber die *Werthbestimmungen der Jodoformgaze* s. Galenische Präparate (Verbandstoffe).

b. Einsäurige Alkohole, Aether und Substitute.

Technisch-wissenschaftliche Mittheilungen über Spiritus und einige Spirituspräparate; von G. Arends[1]).

Lobry de Bruyn[2]) fand, dass die *Lösungsfähigkeit des Aethylalkohols* geringer sei als die des Methylalkohols und glaubt diese Ueberlegenheit des letzteren dadurch erklären zu können, dass derselbe unter Umständen fähig ist, das Krystallwasser zu ersetzen, während Aethylalkohol nach R. de Forcrand dazu nicht im Stande ist und auch kein Hydrat bildet, wie man vielfach annimmt, sondern nur eine Verbindung $C_6H_6O.6H_2O$.

Trennung und Bestimmung kleiner Mengen Methyl- und Aethylalkohols; von L. Prunier[3]). Die Alkohole werden zunächst nach der Methode von Berthelot mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure in die Jodide übergeführt, letztere mit Chloroform ausgeschüttelt und die Lösung mit wässriger Silbernitratlösung längere Zeit geschüttelt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Ammoniak, dann mit kochender Salpetersäure gewaschen und zur Bestimmung der Gesammtmenge des Jods gewogen. Das Filtrat des Jodsilberniederschlages, welches Methyl- und Aethylalkohol enthält, wird destillirt und das zuerst Uebergehende, welches die Gesammtmenge der Alkohole enthält, aufgefangen. In diesem Gemisch beider Alkohole kann die Methylverbindung durch Ueberführung in Ameisensäure nachgewiesen werden; muss aber wegen geringen Materials die Untersuchung auf den Nachweis und annähernde Dosirung des Aethylalkohols beschränkt bleiben, so wird letzterer in Jodoform übergeführt und als solches gewogen. In diesem Falle kann der Methylalkohol nur durch Differenz geschätzt werden, wobei es vorkommen kann, dass man seine Anwesenheit überhaupt in Zweifel ziehen muss, wegen Mangels eines positiven Nachweises. Um diese Lücke auszufüllen, macht Verf. den Vorschlag, wenn es sich um sehr geringe Mengen handelt, die Chloroformlösung, welche die Jodide enthält, in einer kleinen abgebrochenen Barometerröhre allmälig zu erwärmen, um den Siedepunct zu ermitteln. Bei Anwesenheit von Methylalkohol liegt derselbe

1) Pharm. Ztg. 1894, 171 u. 189. 2) durch Pharm. Ztg. 1894, 173. 3) Journ. de Pharm. et de Ch. 1894, No. 8, p. 407.

unter 61° und zwar um so tiefer, je grösser die Menge der Methylverbindung ist. Die Methode soll eine Schätzung bis auf einige Decigramme des Gehalts an Jodid gestatten.

Ein *Verfahren zur Darstellung des Aethyläthers und seiner Homologen vermittelst aromatischer Sulfosäuren* hat F. Krafft [1]) angegeben. Die Aethergewinnung mittelst aromatischer Sulfosäuren lässt sich in beliebigem Maassstabe und in äusserst continuirlicher Weise ausführen. Man kann eine fast unbegrenzte Zeit hindurch zu einer auf die geeignete Temperatur (135—145°) erhitzten Sulfosäure den Alkohol zufliessen lassen und erhält hierbei ein Destillat von Aether neben Wasser und noch unzersetztem Alkohol, während die Sulfosäure immer wieder regenerirt und gleichzeitig hinreichend entwässert wird, ein Vorzug gegenüber dem Schwefelsäureverfahren. Bei Anwendung von Benzolsulfosäure verläuft demnach die Gewinnung von Aethyläther in den beiden Phasen:

$$C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + H_2O;$$
$$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.O.C_2H_5.$$

Der Process der Aethergewinnung mittelst Schwefelsäure erschien kaum mehr verbesserungsfähig, während jetzt die Krafft'sche Entdeckung vielleicht eine vollständige Umwälzung zur Folge hat.

Die *Aethernarkose;* von O. Grossmann [2]). Die *bisherigen Erfahrungen bei Aethernarkosen;* von P. Tschmarke [2]). Die vorliegenden beiden Abhandlungen bezwecken vor Allem, die Vorzüge der Aethernarkose vor der Chloroformnarkose in das ihr gebührende Licht zu setzen. Es giebt zwei Methoden der Aethernarkose, die asphyxirende oder erstickende und die berauschende; erstere kommt mit den bisher üblichen gewöhnlichen Masken zu Stande, bei denen der Patient eine reine Aetheratmosphäre einathmet, letztere mit einer verbesserten sog. Wanscher'schen Maske, welche in der Landau'schen Klinik zu Berlin seit 1890 mit dem grössten Erfolge angewendet wird und deren Vorzüge darin bestehen, dass der Aether beliebig mit Luft gemischt eingeathmet wird. Der Aether muss durchaus rein sein und das spec. Gew. 0,725—0,730 (? Red.) besitzen. Manche Kliniker pflegen der Aethernarkose eine subcutane Dose von 0,01—0,015 Morphium vorangehen zu lassen. Andere wollen hiervon keinen besonderen Erfolg gesehen haben. Die Aethernarkose ist besonders indicirt bei Herzkrankheiten, contraindicirt bei Erkrankungen der Athmungswege, da letztere durch den Aether angegriffen werden; man hat schon leichte Pneumonien etc. nach der Narkose eintreten sehen.

W. Körte [3]) giebt der *Aethernarkose* den unbedingten Vorzug vor der Chloroformnarkose. Contraindicirt ist die Aetheranwendung nur bei frischer Bronchitis, bei entzündlichen Lungenerkrankungen, acuten Kehlkopf- und Trachealverengungen, sowie bei Operationen im Gesicht und Mund, in letzteren Fällen, weil

---

1) durch Apoth. Ztg. 1894, 124. 2) D. med. Wschr. 1894, No. 3 und 4. 3) Berl. klin. Wochenschr. 1894, No. 9 u. 10.

hier für eine gute Aethernarkose andauerndes Aufhalten der umfangreichen Maske nöthig ist. Die Feuergefährlichkeit des Aethers ist durch geeignete Vorsicht sehr leicht zu paralysiren. Man muss sich erinnern, dass der Aetherdampf nach unten sinkt, darf also von unten her keine Flamme nähern. Der Preis der Narkose ist bei beiden Mitteln ungefähr gleich.

Vogel[1]) sieht die grossen Vorzüge der Aethernarkose vor der Chloroformnarkose 1. in der günstigen Beeinflussung der Herzaction, 2. in der Möglichkeit leichterer Dosirung. Eine Substanz, von der grosse Mengen erforderlich sind zur Erzielung eines bestimmten Effects, ist leichter zu dosiren, als eine Substanz, die schon in kleiner Dosis den gleichen Effect hat; 3. in der auffälligen, alarmirenden Art, in der sich vorkommende Störungen kennzeichnen und in deren leichter Beseitigung. — Von den Methoden der Aetherisirung hält man in der Landau'schen Klinik die asphyxirende für unzweckmässig und nicht ungefährlich und allein die einschleichende für rationell.

Ueber den *Grad der Aethernarkose im Verhältniss zu der Menge bei eingeathmeten Aetherdämpfen;* von John G. Spenzer[2]).

Aethernarkose bei künstlicher Beleuchtung. Nicht nur das Betäuben mittelst Chloroform, sondern auch das mittelst Aether sollte nur in ausgiebig ventilirten Räumen stattfinden oder der Operationssaal bei mangelndem Tageslicht nur mit geschlossenen Beleuchtungskörpern (Glühlampen) oder solchen Apparaten wie Wenham-Lampen, Siemens'schen Brennern etc. erhellt werden, welche eine Ableitung der Verbrennungsgase (und mit diesen eine Entfernung der durch die Hitze der Flamme bewirkten Zersetzungsproducte des Chloroforms oder Aethers) gestatten. In einem Hospital in Frankfurt a. M. machten die bei Gaslicht operirenden Aerzte die Beobachtung, dass die Schleimhäute der Augen, Nase und des Rachens der Anwesenden heftig gereizt wurden. Homeyer[3]) wies in der Luft des Operationsraumes neben einem hohen Kohlensäuregehalt (0,4 Vol.-Procent) mittelst Durchleitung dieser Luft durch ammoniakalische Silberlösung an der auftretenden Bildung eines weissen Niederschlages von Acetylensilber Acetylen nach; Kohlenoxyd war nicht nachzuweisen.

Ueber *Reinheit und Prüfung des Aethers* liegt eine Anzahl neuerer Veröffentlichungen vor; zunächst eine eingehende Mittheilung von G. Vulpius[4]). Während noch die erste Ausgabe der deutschen Pharmakopöe nur im Allgemeinen Abwesenheit von Säuren verlangte und die zweite Röthung von befeuchtetem Lackmuspapier durch den Aether gestattete, lässt die dritte Ausgabe nicht nur den letzteren Versuch mit dem kleinsten Verdunstungsreste von 5 cc Aether anstellen, sondern bestimmt ausserdem, dass der Aether weder auf festes Kaliumhydroxyd, noch auf Kaliumjodid-

1) Berl. klin. Wochenschr. 1894, No. 17. u. 18. 2) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. XXXIII, 6; Apoth. Ztg. 1894, 603. 3) Apoth. Ztg. 1894, 239. 4) ebenda 6.

lösung innerhalb einer gewissen Zeit in sichtbarer Weise einwirken darf. Damit sind heute nicht allein alle erheblichen Spuren freier Säure, sondern auch jeder Gehalt an Aetherschwefelsäure, Vinylverbindungen und Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen. Dass man mit solchem Aether wenigstens keine auf Verunreinigungen desselben zurückzuführenden schlechten Erfahrungen bei seiner Verwendung zur Narkose machen kann, scheint wohl verbürgt. Um so mehr durfte es überraschen, dass in jüngster Zeit von Seiten einer hervorragenden chemischen Fabrik ein besonderer „Aether sulfuricus pro narcosi" empfohlen und als ein vollkommen wasserfreier, neutraler, chemisch reiner Aethyläther bezeichnet wird, welchem 2% absoluter Alkohol zugesetzt seien, um eine grössere Haltbarkeit zu erzielen. Bis jetzt ist noch nicht die Behauptung aufgestellt worden, dass ein den Anforderungen des D. A.-B. entsprechender Aether bei seiner Verwendung zur Narkose Erscheinungen hervorrufe, welche auf Verunreinigungen des Aethers zurückgeführt werden müssen, die bei den vorgeschriebenen Reinheitsproben übersehen werden können. Ein Grund, die jetzige, von Fabrikantenkreisen schon theilweise als zu scharf befundene Prüfung noch schärfer zu gestalten, liegt aber nicht vor. In welcher Richtung könnten überhaupt weitere Verschärfungen der Prüfung möglicherweise versucht werden, wenn solche dennoch als wünschenswerth erachtet werden sollten? Darüber wären an der Hand der Prüfungsvorschriften neuer fremder Pharmakopöen und auf Grund eigener Versuche etwa folgende Andeutungen zu machen. Die Prüfung auf Säuren in ihrer heutigen Gestalt ist eine sehr scharfe in Bezug auf wenig flüchtige Säuren, würde aber saure Körper von hoher Flüchtigkeit wohl schwer erreichen, da nur der nach Verflüchtigung des Aethers verbleibende feuchte Beschlag der Schale mit Lackmuspapier geprüft wird. Man könnte also etwa ausserdem noch bestimmen, dass durch einige Tropfen Lackmustinctur gefärbtes Wasser beim Schütteln mit einer bestimmten Menge Aether oder befeuchtetes blaues Lackmuspapier beim Einlegen in denselben sich innerhalb einer bestimmten Zeit, vielleicht einer Viertelstunde, nicht röthen darf. Noch empfindlicher, vielleicht überempfindlich ist die Prüfung mit Phenolphthaleïn. Wurden 20 cc Aether mit 10 cc Wasser geschüttelt, welchem 2 Tropfen Phenolphthaleïnlösung zugesetzt waren, so verbrauchten von drei zur Verfügung stehenden Aethersorten die eine 0,1, die andere 0,2, die dritte 5,2 cc mehr $^{1}/_{100}$-Normalkalilösung bis zur bleibenden gleichschwachen Röthung, als wenn nur Wasser allein ohne Aether genommen wurde. Jene dritte Sorte genügte aber auch keiner der Anforderungen des Arzneibuches, hätte also ohnehin verworfen werden müssen. Die beiden anderen als sonst durchweg probehaltig befundenen Sorten zeigten dagegen bei der Phenolphtaleïnprobe kaum einen nennenswerthen Unterschied. Uebrigens soll nicht verschwiegen werden, dass der geringste Kaliverbrauch bei der neuen Sorte „pro narcosi" festgestellt wurde. Der Unterschied von 0,1 cc einer Hunderstel-

Normalkalilauge auf 20 cc Aether ist übrigens ein so geringfügiger, dass ein besonderes Gewicht nicht darauf gelegt werden kann. — Die Ausdehnung der Probe mit Kaliumhydroxyd auf eine ganze Stunde würde bei gutem Aether zu keinen Schwierigkeiten Veranlassung geben, dagegen könnte einer Verlängerung der Einwirkungszeit bei der Kaliumjodidprobe nicht das Wort geredet werden, denn einmal giebt ein mit Wasserstoffsuperoxyd beladener Aether sofort oder bei einer sehr geringen derartigen Verunreinigung wenigstens nach einigen Minuten eine Färbung, und andererseits beweist eine nach sehr langem Stehenlassen der Mischung allmählig eintretende gelbliche Färbung durchaus nicht, dass der Aether schon bei Beginn der Probe unrein gewesen, sondern weit eher, dass er es während derselben unter dem gleichzeitigen Einfluss von Luft, Licht, Wasser und Kaliumjodid erst geworden ist. — Es ist endlich in einem Fachblatte zu lesen gewesen, eine in der Drucklegung begriffene Pharmakopöe werde verlangen, dass mit dem Aether geschüttelte Schwefelsäure sich nicht färben dürfe. Nun findet aber beim Mischen von Aether mit Schwefelsäure oder umgekehrt eine ziemlich starke Erhitzung statt, ein Theil des Aethers kocht weg, und eine Färbung der Mischung war auch bei einem Aether, welcher keine der vom Arzneibuche vorgeschriebenen Proben aushielt, wenigstens nicht in den ersten Stunden, sondern erst nach einem Tage zu bemerken. — Die Frage, ob ein Weingeistzusatz die Haltbarkeit des Aethers erhöht, scheint nach Vulpius' vorläufigen Experimenten bejaht werden zu können. Gleichzeitig aber ist zu bedenken, dass durch den Weingeistzusatz eine nicht ganz vorschriftsmässige Beschaffenheit des Aethers verdeckt werden kann, insofern mässig verunreinigter Aether die Aetzkaliprobe aushält, lediglich weil er mit Weingeist versetzt war. Der Weingeistzusatz hat also seine zwei Seiten, und Vulpius glaubt, dass ein solcher von 1 %, welcher das specifische Gewicht nicht über 0,720—0,721 hinaus verschiebt, schon jetzt gern in den Fabriken gemacht werde, um seine Haltbarkeit auch bei der Prüfung zu erhöhen. Mit 2 % Weingeist versetzter Aether hat ein specifisches Gewicht von 0,722.

Unter Bezugnahme auf diese Veröffentlichung schrieb der Herausgeber der „Pharmaceutischen Rundschau", F. Hoffmann zu New-York an Vulpius*) u. A. folgendes: „In Amerika wird für Narkosen Aether allgemein, Chloroform aber nur wenig gebraucht. Nach hiesiger Erfahrung und Annahme macht bei sonstiger vorschriftsmässiger Reinheit ein mehr oder minder grosser Alkoholgehalt sowohl für die Haltbarkeit bei Licht-, Luft- und Feuchtigkeitszutritt, wie für die Wirksamkeit des Aethers nichts aus. Die Narkose tritt gleich schnell und gleich sicher ein mit absolutem Aether, wie mit dem der Vereinigten-Staaten-Pharmakopöe mit einem Gehalt von 3 % Alkohol und etwa 1 % Wasser, ja manche Aerzte verdünnen den officinellen Aether noch

1) Pharm. Centralh. 1894, 117.

mit etwas Alkohol und erreichen die Narkose vielleicht etwas langsamer, aber sonst eben so gut. Hinsichtlich der physiologischen Seite der von Ihnen beregten Frage besprach ich mich mit Squibb; er versicherte mich, dass eine der Chloroformfrage analoge Aetherfrage nicht mehr bestände, dass die Haltbarkeit des sonst reinen Aethers mit oder ohne Alkoholgehalt sich längst bewährt habe, und sprach berechtigten Zweifel darüber aus, ob es im Handel überhaupt absoluten Aether gebe." — Vulpius fügt diesen Mittheilungen noch folgende hinzu: Die Fabrikation von Aether wird in dem Squibb'schen Laboratorium mit Hülfe von gespanntem Dampfe in einem besonders gebauten eigenartigen Apparate betrieben, dessen Brauchbarkeit sich seit 40 Jahren unausgesetzt bewährt hat und der einen ununterbrochenen Betrieb gestattet, bei welchem die Reinigung und Rectification im nämlichen Gange erfolgt. Dabei wird ein Aether erhalten, welcher 95,9 % absoluten Aether, 3,72 % absoluten Alkohol und 0,38 % Wasser, also rund 96 % Aether und 4 % 90 %ig. Weingeist enthält. Dieser Aether zeigt ein specifisches Gewicht von 0,724 und entspricht allen Anforderungen der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten. Hieraus wird ein nahezu absoluter Aether gewonnen, indem man durch wiederholtes Schütteln mit Wasser den Alkohol, durch ausgiebige Behandlung mit geschmolzenem Calciumchlorid das Wasser entfernt und dann fractionirt. Die leichtesten Antheile des Destillates zeigen ein specifisches Gewicht von nicht ganz 0,719 bei 15°. Das vom deutschen Arzneibuche festgesetzte specifische Gewicht von 0,720 ist also nicht dasjenige eines absoluten Aethers, sondern, wie eine von Squibb ausgearbeitete Tabelle zeigt, dasjenige eines solchen mit 1 % Weingeistgehalt. Dabei ist vorausgesetzt, dass dieser Weingeist seinerseits wieder etwa ein Zehntel Wasser enthält. Diese Annahme erscheint gerechtfertigt durch die Thatsache, dass eben jeder durch Rectification aus weingeisthaltigem gewonnene Aether, sobald der Aethergehalt 88 % übersteigt, Alkohol und Wasser in dem abgerundeten Verhältniss 9 : 1 enthält. Ist der Aethergehalt des Destillates geringer, so steigt der Wassergehalt des mitübergehenden Weingeistes. Als empfindlichste Probe auf Alkohol und Wasser darf die Färbung durch eingeworfene, zuvor bei 100° getrocknete Krystalle von Rosanilinacetat — einer besonderen Fuchsinsorte — gelten, welche sich beim Vergleiche mit anderem Aether in grossen Mengen auch dann noch bemerklich macht, wenn der Wassergehalt auf 100 kg 1 g beträgt. Eine ähnliche Schärfe bezüglich des Alkoholgehaltes besitzt die Jodoformprobe. Es zeigt sich nun, dass auch der absolute Aether, der auf vorbezeichnetem Wege erhalten wird, diese beiden Proben nicht ganz aushält, wenn man grosse Mengen auf weissem Hintergrund betrachtet und bei der Jodoformprobe das Mikroskop zu Hülfe nimmt. Hieraus erhellt, dass auch hier die sogenannte absolute Reinheit eine praktische Grenze hat. Nach Ansicht einiger Forscher soll die Berührung von Aether mit feuchter Luft genügen, um nicht

nur kleine Wassermengen demselben wieder zuzuführen, sondern auch Spuren von Weingeist wieder entstehen zu lassen. Nebenbei sei noch bemerkt, dass durch Versuche festgestellt worden ist, dass 1 Raumtheil Aether selbst bei 25° noch etwas mehr als 11 Raumtheile Wasser zur Lösung bedarf, also eine erheblich grössere Menge, als gewöhnlich angenommen wird. — Für die Nothwendigkeit einer Erhöhung oder Erniedrigung der vom deutschen Arzneibuch an den Aether gestellten Anforderungen ergeben sich aus einer von Squibb in Ephemeris Bd. II. No. 4 u. Bd. IV. No. 2 veröffentlichten Arbeit auch für den Fall keine Anhaltspuncte, dass derselbe zur Narkose bestimmt ist.

Im Gegensatz zu Vulpius, welcher bei *reinem Aether* eine zwar unerhebliche Wirkung des Alkoholzusatzes zu Gunsten der Lichtbeständigkeit feststellen konnte, fand Schobig[1]), dass ein Alkoholzusatz von 2 % die Zersetzung des Aethers durch Licht weder verhindere noch verzögere, im Gegentheil fanden sich bei den von Sch. angestellten Versuchen die Proben alkoholhaltigen Aethers früher zersetzt als die reinen. Es giebt übrigens — sagt Schobig — noch Fabrikanten, welche an dem bewährten Aether vom spec. Gew. 0,720 auch für Narkotisirungszwecke festhalten. Wäre doch durch die Einführung alkoholhaltigen Aethers vom spec. Gew. 0,722 ein wesentliches Criterium zur Beurtheilung des reinen Aethers verschwunden. Nach Schobig's Ausführungen liegt kein Grund vor, eine neue Sorte Aether für die Narkose einzuführen. Das Sicherste bleibt nach wie vor für einen Aether, welcher zur Narkose verwendet werden soll: Verpackung des lichtgeschützten Aethers 0,720 in kleinen, braunen Flaschen und Aufbewahrung dieser vor Licht geschützt bis zum Verbrauch.

Schönheimer[2]) bezeichnet als störendste Beigabe des *Aethers bei Anwendung zur Narkose* die starke Reizung der Schleimhäute, welche zu Speichelfluss, Bronchitis und weiteren schweren Folgeerscheinungen führen. In dieser Richtung soll besonders ein Gehalt des Aethers an Essigsäure und Aldehyd schädlich wirken. Zum Nachweis des Aldehyds, den das D. A.-B. unberücksichtigt lasse[3]), empfiehlt Schönheimer auf Veranlassung der Gesellschaft für flüssige Gase Raoult Pictet & Co. in Berlin folgendes Reagens (die bekannte sogenannte Fuchsin-Schwefligsäure): 1 g Fuchsin wird in 1 Liter Wasser gelöst, dazu eine Lösung von 7 g Natriumbisulfit in wenig Wasser und ferner 10 cc Salzsäure gegeben. Nach einigen Tagen ist die Flüssigkeit völlig farblos und als Reagens brauchbar. Mit diesem Reagens schüttelt man den auf Aldehyd zu prüfenden Aether; bei Gegenwart von Aldehyd färbt sich das zu Boden gesunkene Reagens nach wenigen Minuten immer tiefer roth, während es bei reinem

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 210. 2) Pharm. Centralh. 1894, 369.

3) Die Prüfung des Aethers mit festem Aetzkali nach dem D. A.-B. würde sowohl Vinylalkohol wie auch Aldehyd an einer Gelbfärbung des Aetzkalis entdecken lassen. Red. der Pharm. Centralh.

Aether stundenlang farblos bleibt. Schönheimer verlangt einen aldehydfreien Aether zur Narkose und zweifelt nicht daran, dass unter solchen verschärften Anforderungen der Aethernarkose wegen vieler Vorzüge die Zukunft gehören wird.

Für *Aether* bringen Gehe & Co. eine Verschärfung der Reinheitsprobe durch Anwendung von pulverförmigem Aetzkali anstatt des officinellen Stangenätzkalis in Anregung [1]).

Zur *Reinigung des Aethers von Aldehyd* soll man nach Adrian [2]) Ammoniak durch denselben leiten, den Aether von dem krystallinisch abgeschiedenen Aldehydammoniak, welches gänzlich unlöslich in Aether ist, abfiltriren, den Aether zur Bindung des Ammoniaks mit Schwefelsäure schütteln und nach Trennung von dem ausgeschiedenen Ammoniumsulfat über Soda rectificiren. — Zur *Prüfung des Aethers* schlägt Adrian folgendes Verfahren vor: Wasserfreies Kupfersulfat wird beim Schütteln mit Wasser enthaltendem Aether blau. — Alkohol enthaltender Aether färbt sich nach Hinzugeben eines Krystalls Fuchsin sofort roth und giebt, mit etwas Kalilauge und Jod erwärmt, beim Abkühlen Jodoform. — Leitet man durch neutralen Aether trockenes Ammoniak, so bilden sich bei Gegenwart von Aldehyd Krystalle von Aldehydammoniak; reagirt der Aether sauer, so muss er vorher durch Natriumcarbonat entsäuert werden, weil sich sonst das betreffende Ammoniumsalz ausscheiden könnte, was zu einer Verwechselung mit Aldehydammoniak Veranlassung geben würde. Mittelst Aetzkali, welches sich in Aldehyd enthaltendem Aether braun bis schwarz färbt, sind nur grössere Mengen Aldehyd nachzuweisen. — Zum Nachweis von Schwefelsäure und Essigsäure schüttelt man den Aether mit Natriumcarbonat und prüft nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand auf diese beiden Säuren. — Schüttelt man den Aether mit Wasser, so zeigt sich ein Gehalt an Weinöl durch eine Trübung der wässerigen Schicht.

Eine einfache Methode zum *Reinigen von käuflichem Aethyläther* hat M. Ekenberg [3]) angegeben. Darnach mischt man den gewöhnlichen, Wasser, Alkohol und Oxydationsproducte enthaltenden Aether mit 5—10 Volumprocenten Paraffinum liquidum und destillirt sodann bei 40—50° C. Paraffin. liquid., dessen Siedepunct höher als 300° C. liegt, bleibt im Destillationsgefäss zurück, hält aber auch die Verunreinigungen fest, so dass nur reiner Aether übergeht. Enthält der Aether grössere Mengen Wasser, so scheidet sich dieses als eine besondere Schicht unter dem Paraffin. liquid. ab. Durch Erhitzen des letzteren auf 120° C. entweichen die Verunreinigungen vollständig, worauf das Paraffin von neuem benutzt werden kann. Von Säuren, übelriechenden Körpern und Superoxyden wird der Aether durch diese Reinigungsmethode vollständig befreit. Geht man von einem nicht allzu

1) Handelsber. 1894, April. 2) Monit. scientif. 1894, 835 durch Pharm. Centralh. 1894, 673. 3) Chem. Ztg. 1894. 1240.

unreinen Producte aus, so kann durch vorsichtige Destillation ein Aether erhalten werden, welcher nur ganz minimale Spuren Wasser und Alkohol aufweist. Die Methode lässt sich auch mit Vortheil für Petroleumäther und leichte Benzine, Aldehyd, Chloroform u. s. w. anwenden, um diese Körper von höher siedenden Antheilen und Verunreinigungen zu befreien.

H. Thoms[1]) hat folgende Fragen zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht: *1. Welchen Veränderungen ist Aether unter verschiedenen Bedingungen unterworfen?* und *2. Schützt ein Zusatz von Alkohol den Aether vor solchen Zersetzungen?* Dass Aether schon bei der Aufbewahrung Oxydationsproducte bildet, ist längst bekannt. Die Frage nach der Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd und seiner Beziehung zur Vinylverbindung haben Poleck und Thümmel näher studirt und festgestellt, dass beide gleichzeitig durch directe Einwirkung von Licht und Sauerstoff auf reinen Aethyläther entstehen. Thoms machte die Beobachtung, dass in einem ursprünglich reinen Aether, der längere Zeit in einer nicht ganz gefüllten Flasche aufbewahrt worden war, beim Hineinwerfen eines feuchten porösen Papierstreifens eine lebhafte Gasentwicklung stattfand. Dasselbe zeigte sich auch bei in Blechgefässen, also vor Licht geschützt aufbewahrtem Aether. Frisch gefälltes, breiförmig vertheiltes Eisenhydroxydul wurde durch diesen Aether fast sogleich zu braunem Oxyd, während reiner Aether die grünliche Farbe des Eisenhydroxyduls längere Zeit hindurch unverändert lässt. Wurde jener Aether mit alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung geschüttelt, so schied sich in nicht unbeträchtlicher Menge die von Poleck und Thümmel beschriebene Vinylverbindung ab. Das entwickelte Gas, im Eudiometer aufgefangen und gemessen, erwies sich als ein Gemenge von 84,4 Volumprocent Stickstoff und 15,6 Volumprocent Sauerstoff; es war also atmosphärische Luft, von welcher ein Theil des Sauerstoffes verbraucht war. Das Gas machte 6,2 % des Aethervolums aus. Es ist damit erwiesen, dass Aether unter Umständen eine Oxydation durch Luftsauerstoff erleidet, und zwar nicht allein bei Einwirkung des Lichtes, wie Poleck und Thümmel behauptet haben. Danach würde der Hauptwerth auf das Aufbewahren in vollgefüllten Gefässen zu legen sein. Fernerhin ist in der Chem. Fabrik a. Akt. vorm. E. Schering bei einem auf das Sorgfältigste gereinigten Aether die überraschende Beobachtung gemacht worden, dass derselbe nicht, wie bisher angenommen, auf angefeuchtetes Lackmuspapier neutral reagire, sondern empfindliches rothes Lackmuspapier vielmehr bläut. Diese Erscheinung ist noch nicht genügend aufgeklärt; eine eigentliche alkalische Reaction des Aethers ist ausgeschlossen, da der Aether eine solche auf andere Indicatoren, wie Phenolphthalein, nicht äussert. Auch wurde von Thoms gefunden, dass

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 233; Pharm. Ztg. 1894, 777; Pharm. Centralh. 1894, 735; Apoth. Ztg. 1894, 852.

reinster Aether auch auf fuchsinschweflige Säure reagire, trotzdem mit anderen Aldehydreagentien eine Reaction nicht nachgewiesen werden konnte. — Versuche, einen noch reineren Aether darzustellen, führten, obgleich nach jeder Richtung hin unternommen, zu dem Resultate, dass nach keiner einzigen Methode ein Präparat erhalten werden konnte, das nicht fuchsinschweflige Säure innerhalb einer Viertelstunde roth färbte und nicht auf feuchtes rothes Lackmuspapier bläuend eingewirkt hätte. Diese Eigenschaften kommen danach augenscheinlich dem absoluten Aether zu. — Die Frage nun, ob die in Aether durch den Sauerstoff der Luft entstehenden Zersetzungsproducte: Acetaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd, Aethylperoxyd, Essigsäure und Vinylverbindungen durch einen Alkoholzusatz für die Narkose unschädlich gemacht werden können, glaubt Thoms bestimmt verneinen zu müssen, denn auf alle diese Zersetzungsproducte vermag Alkohol bindend nicht einzuwirken, ebenso wird die Frage verneint, ob durch Zusatz von 2 % Alkohol zum reinen Aether die Zersetzung desselben verhindert bezw. aufgehalten werden könne. Hieraus ist der Schluss zu ziehen, dass zur Verwendung als Narkotisirungsmittel alkoholhaltiger Aether vor alkoholfreiem keine Vorzüge besitzt und nur aus dem Grunde ein solcher Aether vorgezogen werden kann, weil eine niedrigere Forderung des specifischen Gewichtes nicht gut durchführbar sei, da in Folge der grossen Hygroskopicität des Aethers ein wirksamer Schutz vor der Feuchtigkeit der Luft nicht getroffen werden könnte. — Eine Verschärfung der Anforderungen des D. A.-B. befürwortete der Vortragende aber insofern· als er beantragt, die dort angeführten Prüfungsvorschriften durch folgende zu ergänzen und zu fordern: dass der nach freiwilliger Verdunstung von 20 cc Aether in einer Glasschale sich zeigende feuchte Beschlag geruchlos sein muss und blaues Lackmuspapier weder röthen noch bleichen darf; dass Aether beim Schichten auf 10 %ige Ferrosulfatlösung in einem Uhrglase und Zufügen einiger Tropfen Natronlauge nicht sofort Braunfärbung zeigen darf und dass der Aether ausser vor Licht geschützt auch in völlig gefüllten Flaschen aufbewahrt werden muss, wenn er zu Narkotisirungszwecken Verwendung finden soll. — Eschbaum erwähnte in der an diesen Vortrag von Thoms sich anschliessenden Discussion, er habe gefunden, dass auch Aethyl- und Methylalkohol verdünnte geröthete Lackmustinctur bläulich färben, so dass man sagen könne, diese Körper reagiren nach der landläufigen Auffassung auf Phenolphtaleïn sauer, auf Lackmus alkalisch. Auch secundäre und tertiäre Alkohole, sowie die Ketone verhalten sich ebenso. Nur bei mehratomigen Alkoholen wurde die beschriebene Erscheinung nicht beobachtet. — Pinner aber erblickt in der Farbenveränderung der rothgemachten Lackmustinktur durch Alkohole und Ketone keine Blaufärbung, sondern nur eine Violettfärbung, welche auch durch noch so reichliche Zufuhr des Reactionsmittels nicht in thatsächliches Blau übergehe. — Obwohl Eschbaum Aether auf

sein Verhalten zu Lackmusfarbstoff noch nicht geprüft hat, hält er die von Thoms demonstrirte Verfärbung des Lackmuspapieres durch der Luft ausgesetzten Aether — allerdings unter ausdrücklicher Reserve — ebenfalls nur für eine Violettfärbung, keine Blaufärbung. — Linke bezeichnete das in den Handel bringen von Aether zu Narkotisirungszwecken in kleinen Flaschen seitens der Fabriken als verwerflich, da ja überdies vor jeder Operation, zu welcher Aether verwendet werden soll, die überaus einfache Thoms'sche Ferrosulfatprobe über die Verwendbarkeit des Aethers Aufschluss geben könne. Er kommt sodann auf den hohen Preis des Pictet'schen Präparates zu sprechen, das sich in Qualität vor dem Schering'schen nicht auszeichne. — Die Anfrage, ob dem Pictet'schen Aether Alkohol zugesetzt sei, verneint Friedeberg. Der Pictet'sche Aether werde dargestellt, indem reiner, den Anforderungen des D. A.-B. entsprechender Aether im Vacuum bei — 100° destillirt werde, bis er das spec. Gew. 0,719 bis 0,720 besitzt. Dieses Destillat sei aldehydfrei, worauf der Hauptwerth gelegt werde. — Hiergegen bestreitet Thoms, dass in allen anderen Handelssorten Aldehyd enthalten sei und dieser etwa nur durch die Pictet'sche Methode entfernt werden könne, da Aldehyd durch Kalihydroxyd leicht nachgewiesen werden könne. — Finzelberg knüpfte zum Schluss noch eine Bemerkung über die elektrischen Erscheinungen an, welche auftreten, wenn Aether durch einen metallenen Trichter mit langem Rohr in eine grössere trockene Flasche gefüllt wird. Eine solche Flasche gebe wie eine Leydener Flasche einen Funken von bis zu 10 cm Länge und es seien manche Entzündungserscheinungen von Aether sicherlich auf elektrische Vorgänge zurückzuführen.

Aethylbromid. Adrian[1]) hat bei der Untersuchung verschiedener Handelssorten Aethylbromid gefunden, dass dasselbe durchweg Aethyläther (bis zu 15 %) enthält. Die Gegenwart des Aethers erklärt sich leicht aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol[2]), welche bei der Destillation des Aethylbromid aus Alkohol, Bromkalium und Schwefelsäure stattfindet. Adrian schlägt folgendes *Reinigungsverfahren* vor. Das Rohdestillat wird mit Chlorcalcium entwässert und mit einer kleinen Menge Schwefelsäure versetzt; es bilden sich ölige Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche man im Scheidetrichter absondert. Hierauf wird das Bromäthyl zur Entfernung der Säure mit schwach alkalischem Wasser geschüttelt und unter Zusatz von 10 % Mandelöl rectificirt. Das Destillat ist chemisch rein.

Athylchlorid wurde, obwohl schon seit 1759 bekannt, fabrikmässig erst neuerdings von einer französischen Firma Gilliard, P. Monnet & Cartier in Lyon nach einem patentirten Verfahren dargestellt, und unter der Bezeichnung Kelen in den Handel gebracht. Danach werden Alkohol und hochconcentrirte Salzsäure

1) Monit. scient. 1894, 834. 2) Im Aethylchlorid ist aus gleichem Grunde auch oft Aether aufgefunden worden (siehe Aethylchlorid).

unter 40 Atmosphären Druck längere Zeit auf 150° erhitzt, das Reactionsproduct destillirt und das erhaltene Chloräthyl rectificirt. Bei den in der Litteratur für die Darstellung im Kleinen angegebenen Verfahren geht entweder die Entwicklung sehr langsam vor sich oder es bilden sich grosse Mengen Aether an Stelle von Chloräthyl, so dass die Ausbeute oft nur 50 % der theoretischen beträgt. G. F. Henning[1]) hat dagegen ein neues Verfahren gefunden, welches die Uebelstände der übrigen nicht aufweist und nach welchem man schnell gute Ausbeute sowie ein reines Präparat erhält. Namentlich ist dabei die Anwendung von Aluminiumchlorid und Zinkchlorid oder anderer condensirend wirkender Körper vermieden, da ihre Anwendung die Schuld daran trägt, wenn Aether auf Kosten der Ausbeute von Aethylchlorid entsteht. Als bestes Criterium der Reinheit giebt Verf. den Siedepunkt an. Derselbe soll nicht höher liegen als 12,5° C. Liegt er erheblich höher, so handelt es sich um einen Zusatz von Aether oder von Alkohol. Auch erhöhen beide natürlich das specifische Gewicht, welches 0,9214 bei 0° betragen soll. Ferner soll Aethylchlorid ohne Hinterlassung eines specifischen Geruches verdunsten und neutral reagiren, beim Schütteln und Stehen mit concentrirter Schwefelsäure letztere nicht färben und frei sein von Schwefelverbindungen. Chloräthylsorten mit bis zu 20 % Aethergehalt, sowie einem Gehalt an Schwefelwasserstoff und Mercaptan, wie sie im Handel angetroffen worden sind, würden zwar bei der Verwendung als locales Anästheticum nicht viel schaden. Wird das Aethylchlorid jedoch als Inhalationsanaestheticum angewendet, so ist von ihm absolute Reinheit zu fordern. — Hierzu erwähnte Altschul, dass nach seinen Versuchen die kritische Temperatur des Chloräthyls durch die kleinste Verunreinigung um beispielsweise 7° erhöht werde und mithin ein gutes Criterium für die Reinheit des Präparates abgebe.

Jodäthylum camphoratum. Zur Behandlung der Cholerakranken empfiehlt Vielguth neben der Anwendung von Salzwasserinfusionen und Tanninklystieren im Med.-chir. Centralbl. subcutane Injectionen mit obengenanntem Mittel und so lange das Erbrechen dieses nicht unmöglich macht, innerliche Darreichung einer 10 %igen Lösung von Natrium dithiosalicylicum.

Aus der Stelle (Deutsch. Med.-Ztg,), von wo diese Mittheilung entnommen ist, geht nicht hervor, was Jodäthylum camphoratum ist, vermuthlich eine Auflösung von Kampher in Jodäthyl[2]).

Amylnitrit. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Amylium nitrosum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

„Eine" klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche „und" brennendem, gewürzhaftem Geschmacke.

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 786. 2) Durch Pharm. Centralh. 1894, 262.
3) Apoth. Ztg. 1894, 175; Aenderungen durch „ " angedeutet.

„Amylnitrit löst sich kaum" in Wasser, „lässt sich aber" in allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether „mischen. Es siedet" bei 97—99° und „brennt" mit gelber, leuchtender und russender Flamme. „Das" spec. Gewicht „ist" 0,87—0,88.

„Eine Mischung aus 1 cc Wasser und 0,1 cc Ammoniakflüssigkeit darf ihre alkalische Reaction durch Schütteln mit 5 cc Amylnitrit nicht verlieren".

„Wird" 1 cc Amylnitrit mit einer Mischung aus 1,5 cc Silbernitratlösung und 1,5 cc absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, so „darf diese Mischung nicht braun oder schwarz werden".

„Wird Amylnitrit" bis auf 0° abgekühlt, „so" darf „es" sich nicht trüben.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die vorgeschlagenen Aenderungen sind redactioneller Natur. Die Aufnahme einer Gehaltsprüfung hat keine Fürsprecher gefunden, dagegen ist von mehreren Seiten Streichung dieses wenig gebrauchten und leicht zersetzlichen Mittels angeregt.

Collodiumwolle. Die Angabe Dieterich's in seinem Manual, dass Collodiumwolle sich nur dann vollständig in der Aetherweingeistmischung löse, wenn zu ihrer Darstellung eine rohe Salpetersäure von mindestens 1,42 spec. Gewicht verwendet worden ist, und dass ein nur theilweise lösliches Colloxylin entstehe, wenn eine schwächere Säure Verwendung fand, wird von J. Bienert[1]) als unrichtig bezeichnet. Derselbe behauptet vielmehr auf Grund von Versuchen, die er mit Salpetersäure verschiedener Concentration angestellt hat, dass zur Erzeugung einer guten Collodiumwolle die Stärke der Salpetersäure nicht unter 1,36 und nicht über 1,38 betragen dürfe. Er fügt hinzu, dass drei bis sechs Stunden der Einwirkung meist genügend zur Nitrirung sind, wobei jedoch ein längeres Verweilen nicht schadet, und dass die Säuren, welche schon zur Nitrirung von Baumwolle gedient haben, mit Vortheil noch ein bis drei Mal Verwendung finden können, um noch gute Collodiumwolle zu erzeugen und zwar bei ebenfalls nicht längerer als drei- bis zwölfstündiger Einwirkung. Auch als bei viertmaliger Benutzung des Säuregemisches eine unternitrirte Watte erhalten wurde, erzielte B. noch ein vorzügliches Resultat, nachdem er auf's Neue concentrirte Schwefelsäure zugesetzt hatte.

c. Dreisäurige Alkohole der Formel $C_n H_{2n+2} O_3$.

Beiträge zur Untersuchung des Glycerins hat P. Welmans[2]) veröffentlicht. Derselbe hat, von der Ueberlegung ausgehend, dass schlecht behandelte oder nicht sorgfältig genug gereinigte Glycerine jedenfalls aldehydartige Verbindungen enthalten, gefunden, dass das Verhalten der Glycerine zu fuchsinschwefliger Säure zu sehr interessanten Unterscheidungsmerkmalen für die Reinigungsgrade führt. Raffinirtes Glycerin wird mit diesem Reagens sofort purpurroth, während bei destillirtem Glycerin

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, No. 43.
2) Pharm. Ztg. 1894, 774.

sofort, auch beim Umschütteln, keine Färbung eintritt und nur allmälig das Gemisch sich hellrosa färbt. Ausserdem hat Welmans Aehnlichkeiten des Glycerins mit Zuckerarten in dem Verhalten zu Kalk und zu Wasserstoffsuperoxyd Unterscheidungsmomente für Glycerine von verschiedener Reinheit gefunden. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Arbeit selbst verwiesen werden; die für die Glycerinuntersuchung gewonnenen und für die Beurtheilung der Reinheit in Betracht kommenden Momente wären kurz gefasst folgende:

1. Glycerin mit dem gleichen Volumen fuchsinschwefliger Säure versetzt, darf weder sofort, noch nach dem Umschütteln tiefroth, bei längerem Stehen unter möglichstem Luftabschlus nur hellrosa gefärbt werden.

2. 20 cc Glycerin mit 2 cc Wasserstoffsuperoxyd vermischt, dürfen weder beim Umschütteln in der Kälte, noch beim Erwärmen im Wasserbade bis auf 100° C. einen Geruch nach Buttersäure entwickeln und selbst bei länger andauerndem Erhitzen auf obige Temperatur keine tiefgelbe bis braune Färbung zeigen.

Der *Nachweis von Arsen in einigen Glycerinsorten* hat wiederholt die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt und Paul und Cownley[1]) haben desshalb verschiedene Handelssorten der Arsenprüfung nach der von Siebold modificirten Gutzeit'schen Methode unterzogen.

Ueber *die Werthbestimmung der Rohglycerine* von O. Heller[2]).

Glycerinphosphorsaurer Kalk ist in Frankreich ein begehrter Artikel. A. Robin[3]) legte in einem Vortrage dar, dass dieser Körper eine derartige Wirkung auf die Nerven ausübe, wie die Brown-Séquard'sche Injectionsflüssigkeit, deren Wirksamkeit wahrscheinlich ebenfalls nur aut ihren Phosphatgehalt zurückgeführt werden müsse. Das Mittel äussere die entgegengesetzte Wirkung wie Antipyrin, indem dieses bei nervöser Erregung, jenes bei nervöser Depression zu verabreichen sei. — Portès und Prunier geben eine Darstellungsweise für dieses Präparat an, wonach dasselbe weniger kostspielig herzustellen sein soll. Danach werden 3 kg 60 %ige Phosphorsäure mit 3,6 kg reinem Glycerin von 28° sechs Tage lang unter täglich 3—4 Mal wiederholtem Schütteln auf einer Temperatur von 100—110° erhalten. Die Masse beginnt am Ende des zweiten Tages sich zu färben und Dämpfe auszustossen; am fünften Tage hat sie eine braune Farbe angenommen und hört auf zu rauchen. Wenn am siebenten Tage die Masse erkalten gelassen wird, erlangt sie eine zähe Consistenz und durchsichtiges Aussehen. Nach vollständigem Erkalten wird die Masse mit einer Aufschlämmung von 500,0 gefälltem Calciumcarbonat in 2 kg Wasser abgesättigt. Nach jedesmaligem Beigeben soll zwei bis drei Stunden bei Seite gesetzt werden, so dass etwa zwei Tage erforderlich sind bis zum Entfernen des Säureüberschusses. Dann wird filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Kalkmilch vollends neutralisirt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird so-

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1235; durch Pharm. Ztg. 1894, 238.
2) Ber. der pharm. Ges. 1894. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, Nr. 8.

dann mit 90%igem Alkohol gefällt, dekantirt, abgesaugt, in kaltem Wasser wieder gelöst und durch Abdunsten bei niedriger Temperatur eingeengt. Man gewinnt auf diese Weise den glycerinphosphorsauren Kalk als ein weisses kristallinisches Pulver, welches in 15 Th. kaltem Wasser löslich, in siedendem Wasser kaum löslich, in Alkohol unlöslich ist. Die Phosphorsäurereaction mit Ammoniummolybdat tritt kaum ein, wohl aber nach dem Glühen und Wiederauflösen in verdünnter Salpetersäure. Die Zusammensetzung nach der Elementaranalyse ist: $Ca C_3 H_7 PO_6 + 2 H_2 O$.

Petit und Polonovski[1]) haben eine Anzahl Muster von im Handel befindlichen Glycerophosphaten untersucht und gefunden, dass viele derselben den an sie zu stellenden Anforderungen nicht entsprachen. Eins derselben war nur ein Gemisch aus Glycerin und krystallisirtem Natriumphosphat. An die *neutralen Glycerophosphate* sind folgende *Anforderungen* zu stellen: Das glycerinphosphorsaure Calcium bildet ein in circa 30 Theilen Wasser von 20° zu einer farblosen alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösliches weisses Pulver. Wird die bei 20° gesättigte Lösung, die an trockenem Salze beiläufig 5,5 % enthält, erhitzt, so scheidet sich dieses in Form glänzender weisser Schuppen aus. Versetzt man eine Lösung des Salzes mit Carbonaten, Phosphaten, löslichen Oxalaten oder Bleisalzen, so sollen Niederschläge entstehen. Erhitzt man das glycerinphosphorsaure Calcium auf 130°, so darf es nicht mehr als 3 % seines Gewichts verlieren (Feuchtigkeit). Beim Glühen sollen 55,5 bis 56,5 % Calciumpyrophosphat entsprechend 30 bis 31 % Phosphorsäure hinterbleiben. Behandelt man das Salz mit absolutem Alkohol und verdampft diesen dann wieder auf dem Wasserbade, so darf kein Glycerin als Rückstand hinterbleiben. Durch die Reagentien, welche gewöhnliche Phosphate fällen, werden die Glycerophosphate nicht gefällt. Beim Kochen mit saurer Ammoniummolybdatlösung bildet sich nach einigen Minuten ein leichter gelber Bodensatz, welcher auf eine Zersetzung durch die zum Ansäuern verwendete Salpetersäure zurückzuführen ist. Mit Uranacetat geben die untersuchten Glycerophosphate keine Veränderung, nur das Calciumglycerophosphat trübt und verdickt sich mit diesem Reagens, doch ist der entstehende gelatinöse Niederschlag kein Uranphosphat. Durch Bleiacetat werden die Glycerophosphate sämmtlich gefällt. Die Mehrzahl der Glycerophosphate enthält mehr oder weniger Wasser, theils Feuchtigkeit, theils Krystallwasser. Die Feuchtigkeit geht bei 130°, das Krystallwasser bei 160 bis 170° weg. Die Alkali- und Erdalkali-Glycerophosphate werden durch Calcination in die betreffenden Pyrophosphate umgewandelt. Die quantitative Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes bewirkt man, indem man die durch Calcination erhaltenen Pyrophosphate in Orthophosphate umsetzt und diese mit Uranacetat bestimmt. Die Alkali- und Jodalkali-Glycerophosphate bilden sehr günstige Nährböden für

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894; durch Chem. Ztg. 1894, 1192.

Mikroorganismen (! !), so dass ihre Lösungen ohne vorherige Sterilisation nicht haltbar sind.

d. Sulfone.

Ueber das *Verhalten der Hypnotica Sulfonal, Trional und Tetronal im Organismus und deren Darreichungsart.* Es ist festgestellt, dass Trional und Tetronal auch dann noch eine ausgesprochen schlafbringende Wirkung erzeugen, wenn Sulfonal versagte. Ausserdem ist die Wirkungszeit und -Dauer des Trionals wesentlich verschieden von denen der beiden anderen. Jenes wirkt schneller und in einer begrenzten Zeitdauer von 6—8 Stunden, unangenehme Nebenwirkungen traten nicht ein. Dagegen dehnen Sulfonal und Tetronal ihre Wirkung auf die nächsten, ja übernächsten Tage aus; mit anderen Worten: sie besitzen eine postponirende und folglich bei längerem Gebrauch eine culminirende Wirkung, und sind daher auch von lästigen Nebenerscheinungen begleitet. Diese klinischen Erfahrungen nun sind von W. Morro [1]) experimentell bestätigt worden, und es ist ihm gelungen, über den Verbleib resp. Nichtverbleib der drei Hypnotica im Organismus Aufklärung zu geben. Nach sorgfältiger Ermittelung einer Methode, die Disulfone im Harne nachweisen zu können, haben die angestellten Versuche ergeben, dass das Sulfonal bei denselben Tagesdosen im Harn beständig zunahm und auch dann noch nachzuweisen war, wenn die Zuführung desselben schon tagelang eingestellt war. Das Tetronal verhält sich ähnlich. Hingegen war das Trional in keinem Falle im Harne nachweisbar. Durch diese Resistenz des Sulfonals und auch des Tetronals dem Stoffwechsel gegenüber, durch ihre langsame Umwandlung und unvollständige Verarbeitung, durch ihren längeren Aufenthalt und die Anhäufung im Organismus erklären sich die charakteristischen Wirkungen ebenso wie die des leichter resorbirbaren Trionals. Um die durch die langsame Resorption bedingte allmählich eintretende Wirkung dieser Hypnotica zu beschleunigen, ist mit anscheinend gutem Erfolge ihre Verabreichung in kohlensäurehaltigem Wasser ausgeführt worden. Denn abgesehen von der Erhöhung der Löslichkeit der Disulfone begünstigt die Kohlensäure die Resorption des Wassers im Verdauungscanal und folglich wohl auch die der in dem Wasser gelösten Substanzen.

e. Fettsäuren der Formel $C_n H_{2n} O_2$, Aldehyde und Ketone.

Zur *Prüfung des Acetum pyrolignosum crudum* bemerkt E. Jahns [2]), dass neuerdings im Handel roher Holzessig mit

1) Deutsche Medic. Wochenschr. 1894, No. 34.
2) Pharm. Ztg. 1893, 762.

ganz bedeutendem Eisengehalt vorkommt. Bei der vom Arzneibuch auf Metalle im Allgemeinen vorgeschriebenen Prüfung mittelst Schwefelwasserstoff wird wohl hauptsächlich eine Verunreinigung mit Zink und Kupfer ins Auge gefasst sein; grössere Mengen Eisen geben sich hierbei durch eine allmählich eintretende weissliche Trübung (von ausgeschiedenem Schwefel) zu erkennen, doch ist es schwierig, aus dieser Reaction, die bei geringerem Eisengehalt nur undeutlich auftritt, ein sicheres Urtheil über die Quantität der vorhandenen Verunreinigung zu gewinnen. Die Herstellung völlig eisenfreien Holzessigs soll technisch nicht ausführbar und wird deshalb nicht zu verlangen sein. Verf. schlägt jedoch folgende besondere Prüfung auf Eisen, welche diesen Verhältnissen Rechnung trägt, zur Aufnahme in das Arzneibuch vor: „Ein Raumtheil roher Holzessig mit einem Raumtheil Wasser verdünnt, darf durch Ferrocyankaliumlösung nur hellblau gefärbt werden".

Im Anschluss an die Mittheilungen über die Eigenschaften und den Desinfectionswerth des Abietineentheers (s. S. 40) berichtet W. Adolphi [1]) auch über den *Holzessig*, welchen Nencki ebenfalls als Desinfectionsmittel empfiehlt. Die Untersuchung des Acetum pyrolignosum ist ganz analog dem Theer und besteht aus der Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Säure durch Titriren mit Normallauge. Die Bestimmung der gelösten Phenole ist zur Zeit unausführbar. Durch Titriren mit Kaliumpermanganat (s. Jahresber. 1893, 307) kann man, wie aus angestellten Versuchen hervorgeht, die Menge der Phenole im Acetum pyrolignosum nicht ermitteln, besonders wenn man berücksichtigt, dass auch brenzliche Stoffe gelöst sind, die gleichfalls eine Wirkung haben. Mithin giebt die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Reduction einer gewissen Menge Kaliumpermanganat noch absolut keinen Aufschluss über die Güte des Präparates. Wie weiterhin aus den Versuchen ersichtlich, sind die Sorten mit höherem Säuregehalt die besten und es müsste daher ein roher Holzessig dem gereinigten vorgezogen werden. Aus angestellten Versuchen geht wiederum hervor, dass ein Acetum pyrolignosum von hohem specifischen Gewicht dementsprechend mehr Säure enthält und wirksamer ist.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins [2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Acetum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Eine klare, fast farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmacke und dem stechenden Geruche der Essigsäure.

Der Essig muss klar sein und darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht „verändert" werden. 20 cc müssen, nach Vermischen mit 0,5 cc Baryumnitratlösung und 1 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung, ein Filtrat geben, welches weder Schwefelsäure noch Chlor enthält. Werden 2 cc Essig vorsichtig mit 2 cc Schwefelsäure vermischt und mit 1 cc Ferrosulfatlösung

1) Pharm. Ztg. 1894, No. 49.
2) Apoth. Ztg. 1894, 175; Aenderungen durch „ " angedeutet.

überschichtet, so darf zwischen beiden Flüssigkeiten eine braune Zone sich nicht bilden. Der Verdampfungsrückstand von 100 cc Essig soll nicht mehr als 1,5 g betragen. Derselbe darf einen scharfen „oder bitteren" Geschmack nicht zeigen und muss eine alkalisch reagirende Asche geben.

„Der Essig soll in 100 Theilen 6 Theile Essigsäure enthalten, 10 cc desselben müssen demnach 10,1 cc Normal-Kalilauge sättigen.

Aus dem schon mehrfach dargelegten Grunde ist die Gehaltsforderung aus dem ersten Absatz herausgenommen und am Schlusse des Artikels mit der Gehaltsprüfung vereinigt. Da Essig ein spec. Gew. von durchschnittlich 1,010 hat, so sind zur Sättigung von 10 cc eines solchen von 6 % 10,1 cc Normal-Kalilauge erforderlich. Dem Vorschlage, ausdrücklich das Freisein des Essigs von Bakterien und Essigälchen zu fordern, ist von mehreren Seiten widersprochen, da letztere durch die Forderung des Klarseins schon ausgeschlossen sind, eine Prüfung auf Bakterien aber aus praktischen Gründen nicht wohl vorzuschreiben ist. Ebenso hat auch die beantragte Herabsetzung des Verdampfungsrückstandes auf 1 v. H. Widerspruch erfahren, weil hierdurch der echte Weinessig ausgeschlossen werden würde.

Aluminiumacetat. Verordnungen von *Aluminiumacetatlösungen* wie: Solut. Alumin. acet. 40:200, werden hinsichtlich des Procentgehalts häufig missverstanden. F. Miehle [1]) empfiehlt in zweifelhaften Fällen, wo eine Rücksprache mit dem behandelnden Arzte nicht möglich ist, den vorgeschriebenen Procentgehalt stets auf den officinellen Liquor Aluminii acetici, nicht auf Aluminium aceticum basicum zu beziehen. Arzt und Laie verstehen eben unter essigsaurer Thonerde meist die officinelle 8 %ige Lösung.

Zur *volumetrischen Bestimmung des Liquor Plumbi subacetici* lieferte Ch. O. Curtman's [2]) einen Beitrag.

Kaliumacetat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für den Artikel *Kalium aceticum* folgende Fassung empfohlen:

„Ein" weisses, etwas glänzendes, an der Luft „leicht" zerfliessendes Salz, „welches" in 0,36 Theilen Wasser und in 1,4 Theilen Weingeist „löslich ist".

Die wässerige Lösung (1 = 10), „welche" rothes Lackmuspapier langsam „bläut", Phenolphthaleinlösung jedoch nicht „röthet", wird auf Zusatz von Eisenchloridlösung dunkelroth gefärbt und giebt mit Weinsäurelösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; nach Zusatz von Salpetersäure darf sie weder durch Baryumnitratlösung verändert, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisirend getrübt werden.

20 cc derselben wässerigen Lösung dürfen, „nach dem Ansäuern mit Salzsäure", durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

Begründung: In dem zweiten Absatze ist ein bestimmter Concentrationsgrad der wässerigen Lösung vorgeschlagen, weil sehr concentrirte Lösungen rothes Lackmuspapier sofort bläuen und andererseits sehr verdünnte Lösungen keinen Niederschlag

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 920. 2) Pharm. Rundsch. New-York 1894, 180. 3) Apoth. Ztg. 1894, 609; Aenderungen durch „ " angedeutet.

mit Weinsäurelösung geben. Bei der Prüfung auf Eisen ist vorheriges Ansäuern mit Salzsäure vorgeschrieben, denn, wie Vulpius fand, bleibt die Blaufärbung bei Anwesenheit kleinster Eisenmengen aus, wenn das Kaliumacetat nur Spuren von Carbonat enthält.

Natriumacetat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat mit Rücksicht darauf, dass auch bei den reinsten Sorten des Handels eine schwache Röthung durch Phenolphthaleïn beobachtet worden ist, für den ersten Satz des Artikels *Natrium aceticum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Krystalle, welche mit einem Theile Wasser eine, rothes Lackmuspapier bläuende „und" Phenolphthaleïnlösung „nicht oder nur schwach" röthende Lösung geben und sich in 23 Theilen kaltem, sowie in einem Theile siedendem Weingeiste lösen.

Ausserdem wird vorgeschlagen eine Prüfung auf Kaliumsalze einzuschalten:

„Die durch eine Probe des Salzes gelb gefärbte Flamme darf, durch ein Kobaltglas betrachtet, nur vorübergehend roth erscheinen".

Ameisensäure. Die *Bestimmung von Ameisensäure* nimmt A. Lieben[2]) in alkalischer Lösung mittelst Permanganats vor. Die Ameisensäurelösung wird mit mehr Kaliumcarbonatlösung, als zur Neutralisation nothwendig ist, versetzt, worauf die Titration mit Permanganat unter Erwärmen im Wasserbade durchgeführt wird. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung: $3KCHO_2 + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2K_2CO_3 + KHCO_3 + H_2O$. Die Anwendbarkeit der Methode ist durch den Umstand beschränkt, dass sie die Abwesenheit anderer durch Permanganat oxydirbarer Substanzen voraussetzt. Bei Gegenwart solcher verwendet Verf. die von ihm etwas modificirte Skala'sche Methode (welche ihrerseits wieder eine Modification der Methode von Portes und Ruyssen ist). Dieselbe beruht auf der Reduction von Quecksilberchlorid zu Kalomel und wird vom Verf. in folgender Weise ausgeführt: Die Ameisensäurelösung wird mit titrirter Kalilauge genau neutralisirt, mit einer Mercurichloridlösung versetzt, welche ca. das 5- bis 6fache der theoretisch erforderlichen Menge Quecksilberchlorid enthält, und 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird gesammelt, worauf das Filtrat noch weitere 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wird, um etwaigen neu entstehenden Fällungen Zeit zu geben. Das gebildete Kalomel wird durch directe Wägung bestimmt.

Aluminium boroformicicum und boroformicicum ammoniatum hat J. Martenson[3]) dargestellt und beschrieben.

Formalin, eine 40 %ige Lösung von Formaldehyd, wird wegen seiner antiseptischen Eigenschaften von den Aerzten mit Vorliebe in 10 %iger Lösung verordnet, die Ordination lautet meist: Formalin 10 %, oder Formalin 10:100. Die Bereitung dieser Ordi-

1) Apoth. Ztg. 1894, 186. 2) Monatsh. f. Chemie XIV, Heft 10.
3) Pharm. Centralh. 1894, 602.

nationen erfolgt, wie C. Bedall jun. [1]) mittheilt, nach verschiedenen Auffassungen. Die Einen betrachten Formalin, wie Acid. hydrochloricum oder Liquor Ammonii caustici, als eine Substanz für sich und nehmen zu 10 %ig. Formalinlösung 10 Theile Formalin und 90 Theile Wasser, die Anderen glauben im Sinne des Arztes zu handeln, wenn sie 25 Theile Formalin (= 10 Th. Formaldehyd) und 75 Theile Wasser verwenden. Nach einem Aufsatze in den Therapeutischen Monatsheften sind zu 10 %ig. Formalinlösung 25 Theile Formalin und 75 Theile Wasser zu nehmen. Im Interesse einheitlicher Arzneibereitung und zur Vermeidung unliebsamer Differenzen macht Bedall auf diese von unseren sonstigen Gepflogenheiten abweichende Art der Berechnung aufmerksam und knüpft daran den Vorschlag, in Arzneitaxen und Preislisten stets Formalin als 40 % zu bezeichnen.

Die Haltbarkeit der wässerigen Formalinlösungen hat die Chem. Fabrik auf Actien, vormals E. Schering [2]) geprüft. In einer von medicinischer Seite veröffentlichten interessanten Arbeit über Formalin war die Vermuthung ausgesprochen worden, dass Formalin und die Lösungen desselben nicht haltbar zu sein scheinen. Um die Frage zu entscheiden, ob sich eine Formalinlösung bei längerem Stehen zersetzt, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, welche die absolute Haltbarkeit des Formalins ergaben, und aus denen hervorgeht, dass Formaldehyd nur sehr schwierig und in ganz geringem, kaum nachweisbarem Maasse eine Oxydation zu Ameisensäure durch die Luft erfährt. Hierdurch unterscheidet sich Formaldehyd wesentlich vom Acetaldehyd. Formalinlösungen verschiedener Concentration wurden theils in verschlossenen, theils in offenen Gefässen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und täglich der Formalingehalt nach Legler (Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1333) und der Gehalt an freier Säure — als Ameisensäure berechnet — titrimetrisch mit Barythydratlösung und Phenolphthaleïn bestimmt. Die Versuche zeigen deutlich, dass von einer Zersetzung der reinen wässerigen Formalinlösungen nicht die Rede sein kann. Die Formalinlösungen müssen im Gegentheil als überraschend haltbar bezeichnet werden. Es konnte nur eine Verflüchtigung mit Wasserdämpfen, die ja auch die Karbolsäure in hohem Grade zeigt, festgestellt werden.

Formalin, seine desodorirenden Wirkungen, die Ursachen derselben und die daraus folgenden neuen Verwendungsweisen des Formalins; von Schmidt [3]). Aus den Versuchen erhellt, dass Formalin nicht den Geruch verdeckt, sondern die den Geruch veranlassenden Körper bindet und damit den Geruch zerstört. Die leicht bewegliche, labile Aldehydgruppe greift mit ausserordentlicher Energie in verbindungsfähige Moleküle ein, condensirt die letzteren zu hochmolekularen Verbindungen, die den Charakter der einfachen Moleküle, aus denen sie entstanden sind, verloren

1) Apoth. Ztg. 1894, 905. 2) Pharm. Ztg. 1894, 244.
3) Pharm. Ztg. 1894, 55.

haben. An Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Ammoniakbasen der Fettreihe, Skatol, Methylketol und Indol ist dieses Verhalten experimentell geprüft worden. Hieraus ergiebt sich eine Anzahl neuer Verwendungsweisen für das Formalin, z. B.: zur Desodorirung animalischer Stoffe (Fleisch, Geflügel, Fische u. s. w.) vermittelst dünner Formalinlösung: 1 Esslöffel Formalin auf 1 Liter Wasser, zur Beseitigung des Geruches und Reinigung der Luft in Krankenzimmern vermittelst Formalinspray, oder zum Geruchlosmachen von Nachtstühlen u. s. w. vermittelst Formalinstreupulver, Desodorirung und Desinfection der Exkremente Cholera- und Typhuskranker u. s. w.

Ueber die *Eigenschaft des Formalins, todtes und lebendes Gewebe zu gerben bezw. zu härten und zu verledern,* wurde von der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)[1]) eingehend berichtet.

Diese Veröffentlichung gab Anlass zu einem Prioritätsstreit über die Verwendung des Formaldehyds zum Härten und Conserviren anatomischer Präparate zwischen der Chem. Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)[2]) und F. Blum[3]).

Ueber die *Einwirkung von Formaldehyd auf pflanzliche Objecte;* von J. Holfert[4]).

Das *Formaldehyd* hat zu Conservirungszwecken eine ungemein grosse Verbreitung gefunden, und wird augenblicklich wohl in den meisten botanischen und zoologischen Instituten in grösserem Maassstabe versucht. Wenn es sich, wie man erfahren hat, für zoologische Zwecke nicht besonders zu eignen scheint, wenigstens nicht für Trockenpräparate, so steht andererseits seine Verwendung in der Botanik voraussichtlich in ausgedehntem Maasse bevor, nachdem erst neuerdings wieder Cohn (Bot. Centralbl. 1894, No. 1) und Wortmann (Bot. Ztg. 1894, No. 5) auf die ungemein conservirende Eigenschaft des Mittels hingewiesen haben. — Von sehr wichtiger Bedeutung scheint der gelöste Formaldehyd auch bei der Desinfection von Gegenständen zu sein, welche durch die Anwendung von Dampf unbrauchbar werden oder leiden, wie Leder, Kleidungsstücke aus Seide und Wolle, Pelze, Polstermöbel etc. Der Formaldehyd verfliegt in diesen Fällen nach Ausübung seiner desinficirenden Wirkung vielfach ohne äusserlich wahrnehmbare Spuren seiner Thätigkeit an den betreffenden Objecten zurückzulassen. Zieht man endlich in Betracht, dass der Formaldehyd auch in der Therapie der Athmungswege mit Erfolg angewendet worden ist, so wird man sich der Ansicht nicht verschliessen können, dass dem Körper jedenfalls eine ausgedehnte Verwendung bevorsteht[5]).

Die *antiseptischen Eigenschaften des gasförmigen Formaldehyds* hat A. Trillat[6]) durch weitere Versuche festgestellt. Neuerdings

1) Pharm. Ztg. 1894, 23. 2) ebenda 283. 3) ebenda 244.
4) Ber. d. pharm. Ges. 1894, Heft 4; Pharm. Centralh. 1894, 225; Pharm. Ztg. 1894, 255; Apoth. Ztg. 1894, 277. 5) Apoth. Ztg. 1894, 372. 6) Comptes rendus 1894, 563.

hat derselbe die Desinfection von Krankenzimmern mit bestem Erfolge durch Anwendung eines Apparats erreicht, in welchem erst am Orte des Bedarfs die Formaldehyddämpfe aus Methylalkohol entwickelt werden. Aus 100 Theilen Alkohol werden etwa 25 Theile Formaldehyd erhalten. Der Apparat vermag in einem Tage bis zu 5 kg Methylalkohol in Formaldehyd überzuführen. Die Gegenwart von Feuchtigkeit verzögert die antiseptische Wirkung des gasförmigen Formaldehyds. Eine nachtheilige Einwirkung des Formaldehyds auf den Inhalt des Zimmers konnte nur bei Seidenstoffen, die mit Anilin- und Azofarbstoffen gefärbt waren, wahrgenommen werden. Dieselben wurden leicht violett bezw. gelblich gefärbt. Der unangenehme Geruch des Formaldehyds ist durch kräftige Zugluft oder durch Aufstellen eines Gefässes mit Ammoniak alsbald zu beseitigen.

Ueber die *Darstellung des gasförmigen Formaldehyds zur Desinfection* haben R. Cambier und A. Brochet Versuche angestellt. Zur Darstellung wurde zunächst das Trioxymethylen verwendet. Dieses wurde erhalten durch Vermischen einer 4 %ig. Lösung von Formaldehyd mit einem Viertel Volum Schwefelsäure. Im Verlauf eines Tages scheidet sich das Trioxymethylen ab und kann durch Waschen mit verdünntem Ammoniak und mit Wasser vollständig gereinigt werden. Durch Erhitzen des Trioxymethylens auf etwa 200° erhält man zwar den gasförmigen Formaldehyd; es tritt aber, wenn das Gas nicht schnell genug mit Luft gemischt wird, und eine solche Mischung vollzieht sich ohne weiteres nicht, wieder Polymerisation ein. In diesem polymerisirten Zustande hat aber die Verbindung ihre desinficirenden Eigenschaften eingebüsst. Die Polymerisation erfolgt augenblicklich, wenn man das Trioxymethylen im luftleeren Raum über Quecksilber erhitzt. Die Darstellung des gasförmigen Formaldehyds aus Trioxymethylen würde für die Desinfectionspraxis nur dann anwendbar sein, wenn man die Formaldehyddämpfe alsbald mit viel Luft mischen könnte, wodurch das Verfahren ein verwickeltes wird.

Nach Untersuchungen von G. Philipp [2]) übertrifft die *Desinfectionskraft der Formaldehyddämpfe* die aller anderen bisher angewendeten Desinfectionsmittel; es lässt sich thatsächlich dadurch eine vollständige Sterilisirung eines Wohnzimmers sammt aller darin befindlichen Gegenstände erzielen, ohne dass letztere durch die Dämpfe irgendwie angegriffen werden.

Sehr ausführliche und eingehende Untersuchungen von van Ermengem und E. Sugg [3]) über den *desinficirenden Werth des Formaldehyds* bestätigen das günstige Urtheil über dieses Desinfectionsmittel; das Resultat dieser sehr kritisch ausgeführten Controllversuche früherer Autoren und das dann erweiterter Fortsetzung unter Berücksichtigung der neuesten von Geppert, Behring

1) Comptes rendus 1894, 607. 2) Münch. med. Wochenschr. 1894, No. 47. 3) Archives de Pharmacodynamie 1894, Vol. 1; Referat in Apoth. Ztg. 1894, 963.

und Gruber behandelten Desinfectionsmittel und -Methoden ist dasselbe günstige, sodass der Formaldehyd in der That dem Ideal eines vollkommenen Desinfectionsmittels am nächsten kommt, und seine Anwendbarkeit in der Praxis anderen Desinfectionsmitteln gegenüber die ausgedehnteste genannt werden kann. Wenn schon diese Resultate für eine bequeme Anwendung in der Praxis sprechen, so bürgen die in letzter Reihe ausgeführten Desinfectionsversuche bei einer Temperatur von gegen 60° — welche die meisten Gegenstände ohne Schaden vertragen können — für eine unausbleiblich sichere Tötung auch der zähesten Bazillen. Bei allen diesen Versuchen war der Erfolg nach schon 2—4 Stunden mit verhältnissmässig sehr wenig Formaldehyd ein vollständiger. Schliesslich wurden auch auf diese Weise nach einer Einwirkung von 24 Stunden selbst Bücher und Hefte keimfrei gemacht.

Triformol ist identisch mit dem Paraformaldehyd (Paraformalin).

Ueber *Quecksilberformamid* liegt eine Untersuchung von B. Fischer und B. Grützner[1]) vor.

Paraldehyd. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringen für Absatz 2 des Artikels *Paraldehydum* folgende redactionelle Aenderungen in Vorschlag:

Durch starke Abkühlung fest gewordener Paraldehyd „werde“ nicht unter + 10° „wieder flüssig“. 1 Theil desselben löse sich in 10 Theilen kaltem Wasser zu einer klaren, auch beim Stehen keine Oeltröpfchen abscheidenden Flüssigkeit, die, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, weder durch Silbernitrat-, noch durch Baryumnitratlösung verändert wird. „Wird Paraldehyd“ im Wasserbade erhitzt, „so“ sei er flüchtig „und hinterlasse keinen unangenehm riechenden Rückstand“. Eine Mischung aus 1 cc Paraldehyd und 1 cc Weingeist darf, nach Zusatz eines Tropfens Normal-Kalilauge, eine saure Reaction nicht zeigen.

Chloralhydrat. Die *Prüfung des Chloralhydrats auf Chloralalkoholat* nach dem Deutschen Arzneibuche und nach der Russischen Pharmakopöe, welche durch Ermittelung der Brennbarkeit der beim Erwärmen entwickelten Dämpfe zu bewerkstelligen ist, erklärt Ed. Hirschsohn[3]) desshalb für ungeeignet, weil die im Handel erhältlichen Chloralhydrate Dämpfe geben, die beim Nähern der Oeffnung des Reagensglases an ein Feuer aufflammen und in Folge dessen als Alkoholat enthaltend angesehen werden müssten. Beim Erhitzen auf Platinblech oder in einem Löffelchen hingegen wird das Aufflammen der Dämpfe überhaupt nicht bemerkbar, ausser wenn sehr grosse Mengen zum Versuch verwendet werden. Um diese Probe daher durch eine andere zu ersetzen, hat Hirschsohn die von Hager, Versmann und Wood

---

1) Arch. d. Pharm. 1894, 329. 2) Apoth. Ztg. 1894, 205.
3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, No. 52.

empfohlene Lieben'sche Jodoformprobe und die von van Ankum und Schaer empfohlene Prüfung des Verhaltens gegen Salpetersäure auf ihre Verwendbarkeit als zuverlässiges und brauchbares Moment zur Erkennung und Unterscheidung des Chloralalkoholats von Chloralhydrat in Anwendung gezogen und hat dabei die Salpetersäureprobe brauchbar, die Jodoformprobe hingegen als ungeeignet befunden, denn mit letzterer war ein Zusatz von 5 % Chloralalkoholat — abgesehen von der Umständlichkeit des Verfahrens — nicht zu erkennen, während andererseits die Salpetersäureprobe bei Verwendung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 noch 1 % Chloralalkoholat zu erkennen gestattete. Die Prüfungsvorschrift hätte folgende Fassung zu erhalten:

Wenn 1,0 g des zu prüfenden Chloralhydrats mit 1 cc Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 übergossen wird, so darf weder bei Zimmertemperatur noch nach dem Erwärmen im Verlauf von ca. 10 Minuten eine gelbe Färbung der Mischung oder Entwickelung von gelben Dämpfen eintreten.

Den Ausführungen Hirschsohn's Rechnung tragend hat die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches die Aufnahme dieser Prüfungsmethode in folgender Fassung — als Schlusssatz — in Vorschlag gebracht:

„Wird 1 g Chloralhydrat mit 1 cc Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht übergossen, so darf weder bei Zimmertemperatur, noch nach dem Erwärmen im Verlaufe von 10 Minuten eine gelbe Färbung der Mischung oder Entwickelung von gelben Dämpfen eintreten“.

Erhitzt, sei Chloralhydrat flüchtig.

Ueber das *Verhalten des Chlorals zu Wasser und Alkohol* berichtet Ed. Schär[2]). Ohne die Frage zu berühren, ob das Wasser im Chloralhydrat oder der Alkohol in dem Alkoholat mit dem Chloral als Molekular- oder einheitliche Glykol-Verbindung aufzufassen ist, zeigt das Verhalten des Alkoholats zu Wasser, wie auch des Hydrats in Alkohol, wie äusserst labil die Vereinigung des Chlorals mit Wasser und Alkohol ist. Wird nämlich eine alkoholische Chloralalkoholatlösung in Wasser gegossen, so scheiden sich sofort ölige, im Wasser während einer gewissen Zeit unlösliche Tröpfchen aus, die erst nach längerem Umrühren in Lösung gehen, oder aber beim Stehen eine auf dem Boden liegende ölige Schicht bilden, die nach einiger Zeit, ohne scheinbare Veränderung erlitten zu haben, beim Umrühren sich genau so schnell auflöst, wie eine Schicht geschmolzenen Chloralhydrats in Wasser. Daraus ist ersichtlich, dass das Alkoholat in Wasser sehr wenig löslich ist und in Berührung mit letzterem den Alkoholcomplex gegen ein Wassermolekül austauscht und dann als Hydrat seine leichte Löslichkeit offenbart. Die Richtigkeit dieser Erklärung findet eine Stütze in dem Verhalten des Chloralhydrats in alkoholischer Lösung. Eine solche frisch bereitete Lösung giebt beim Vermischen mit Wasser sofort eine klare Lösung;

1) Apoth. Ztg. 1894, 609.
2) Journ. d. Pharm. v. Els.-Lothr. 1894, No. 8.

lässt man dagegen die weingeistige Chloralhydratlösung eine Zeit lang stehen und mischt sie dann mit Wasser, so scheiden sich wieder jene öligen, oben erwähnten Tröpfchen aus, die wiederum erst nach einiger Zeit sich prompt auflösen. Das Hydrat hat also in einer gewissen Zeit das Wassermolekül gegen die Alkoholgruppe ausgetauscht, ist Chloralalkoholat geworden und zeigt nun sein charakteristisches Verhalten zum Wasser. Das Lösungsmittel ist also in beiden Fällen bestimmend für den Austausch des Wasser- und Alkoholmoleküls.

Die *Chlorirung des Alkohols bezw. die Chloralbildung* studirte von Neuem P. Fritsch [1]). Als erstes fassbares Product der Alkoholchlorirung wurde Monochloracetal, vermischt mit einer geringen Menge Dichloracetal, festgestellt. Da nun Monochloracetal bei der Behandlung mit Salzsäuregas zum Theil in Dichloräther übergeführt wird, so tritt dieser nebenbei auch schon auf. Es tritt dann bei der Alkoholchlorirung ein Punct ein, wo das Gemisch von chlorirten Aethern und chlorirten Acetalen als Oel an den Boden des Gefässes sinkt. Die Verarbeitung dieses abgeschiedenen Oeles gab nahezu reines Dichloracetal und ist als das zweite Stadium der Alkoholchlorirung zu bezeichnen. Die Chlorirung des Alkohols schreitet bei einer 25° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur nur bis zur Stufe des Dichloraldehyds, bezw. seiner Derivate Dichloracetal und Trichloräther. Wird dann die Reaction durch gelindes, allmählich ansteigendes Erwärmen weitergeführt, so tritt die Alkoholchlorirung in das dritte Stadium, die Stufe des Trichloraldehyds. Das Endproduct der Alkoholchlorirung enthält neben Chloralalkoholat, als Hauptproducte auch Chloralhydrat.

Ueber den chemisch-toxikologischen Nachweis des Chloralhydrats s. Toxikologie.

Ueber *Chloralose* berichten A. Petit und M. Polonowski [2]).

Zur *Feststellung der Neutralität bei Seifen*, in welchem Falle Lackmus und Phenolphthaleïn bekanntlich im Stiche lassen, wurde Kalomel empfohlen. Man verreibt ein Pröbchen mittelst des Porzellanspatels mit einigen Körnchen Kalomel, wobei ein Ueberschuss von Alkali durch sofortige Schwärzung angezeigt wird. Man soll auf diese Weise noch 0,006 g Alkali in 18 g Seife erkennen können [3]).

Fettsäuregehalt der Seifen. Im Grossherzogthum Baden wird bei Seifenlieferungen für staatliche Anstalten folgender Mindestgehalt von Fettsäuren gefordert:

1. Harte Seifen.

	mindestens	
a) Kernseife	60 %	Fettsäuregehalt,
b) Halbkernseife	46 „	„

1) Liebig's Annal. Chem. 1894, 279, 288. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, 396. 3) Pharm. Ztg. 1894, No. 55.

c) Cocosseife (Handseife) . 60 % Fettsäuregehalt,
d) Harzseife (Harzkernseife) 60 „ „
einschliesslich des Harz- (bezw. Harzsäure-)Gehalts, welcher ein Drittel des Gesammtgehalts an Fettsäuren und Harz nicht übersteigen darf.

2. Weiche Seifen (Fassseifen).

a) Naturkernseife,
b) Glatte Seifen, grün, gelb oder braun,
c) Hellgelbe, sog. Silberseife,
} 40 % Fettsäuregehalt.

Die gelieferten harten Seifen dürfen kein freies Alkali in merklicher Menge enthalten [1]).

Wefers Bettink [2]) macht auf *Verfälschung von Sapo viridis* aufmerksam. Eine grosse Anzahl von ihm in Utrecht untersuchter Muster grüner Seife erwies sich mit Stärkemehl gefälscht, das mikroskopisch ausserordentlich leicht nachweisbar war. Um das Amylum chemisch nachzuweisen, mischt man die Seife mit der 10—15fachen Menge Spiritus, sammelt das sich Absetzende auf einem Filter, wischt ab und übergiesst mit heissem Wasser, worauf die Jodreaction leicht erhalten werden kann.

M. Jolles [3]) berichtet über die *Desinfectionsfähigkeit von Seifenlösungen.* Hierbei stellte sich heraus, dass die Lösungen der einzelnen Seifengattungen unter den gleichen Bedingungen, d. h. der gleichen Temperatur, gleichen Wirkungsdauer und gleicher Concentration, hinsichtlich ihrer Desinfectionsenergie gegen die Cholerabacterien nur unbedeutende Differenzen zeigen. Sie sind als Choleradesinfectionsmittel für alle Fälle, wo Seifenlösungen anwendbar sind, sämmtlich fast gleich brauchbar.

Ueber die *Zusammensetzung des Thiosapols (Riedel's Schwefelseife)* berichtet C. Bechert [4]). Die nach dem patentrechtlich (D. R. P. 71190) geschützten Verfahren der Firma J. D. Riedel-Berlin durch Erhitzen ungesättigter Fettsäuren, resp. Fette oder Oele mit Schwefel auf 120 bis 160° und Verseifen der so erhaltenen Thiofettsäuren, resp. Thiofette (eventuell unter Zusatz ungeschwefelter Fette) durch Basen unter Vermeidung höherer Temperatur dargestellten Thiosapole sind bereits im Jahresber. 1893, 626 besprochen. H. Hager [5]) constatirte auf Grund eigener Wahrnehmungen die ausgezeichnete Wirkung dieser neuen Schwefelseife bei Hautleiden, wie Pusteln, Hitzblätterchen, Kleienausschlag, chronisch auftretenden Hautausschlägen u. s. w. und bezeichnet dieselbe als einen vorzüglichen Ersatz aller bisher in Anwendung gekommenen Schwefelseifen. Von anderer Seite [6]) fanden ganz kürzlich die bei Herstellung der Riedel'schen Schwefelsäure erfolgenden chemischen Processe eingehendere Betrachtung; es wurde gezeigt, dass der wesentliche Bestandtheil des Thiosapols die Natriumsalze von Thiofettsäuren sind, welche entstehen, indem

1) Seifenfabrikant 1894, 625. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894, 229. 3) Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt. 1893, 460. 4) Pharm. Ztg. 1894, 823. 5) ebenda 851. 6) Apoth. Ztg. 1894, 858.

die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome der ungesättigten Säuren in die einfache Bindung übergeht und die hierbei frei werdenden Valenzen durch Schwefel abgesättigt werden. Ueber die Zusammensetzung der Thiosapole ist bislang nichts bekannt geworden, was Bechert Veranlassung gab, die neue Schwefelseife einer Analyse zu unterwerfen. Nach dem Ergebniss derselben — bezüglich der Art der Untersuchung wird auf die Arbeit selbst verwiesen — enthält das Thiosapol: Wasser 20,81, Carbonat 0,42, Alkali an Fettsäure gebunden 8,31, Fettsäure an Alkali gebunden 61,76, Neutralfett 1,10, freie Fettsäure 0,96, Schwefel 3,01.

Ueber Darstellung von Seifen s. auch Galenische Präparate (Sapones).

f. Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_3$, $C_n H_{2n-2} O_4$ etc.

Eine neue Methode der *qualitativen und quantitativen Milchsäurebestimmung im Mageninhalt* hat J. Boas [1]) angegeben.

Ueber die *Einwirkung von Licht auf Oxalsäurelösungen* berichtet A. Richardson [2]). Downes und Blunt hatten früher beobachtet, dass Oxalsäurelösungen, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, Kohlendioxyd entwickeln. R. konnte nun feststellen, dass dabei gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird und dass die Oxydation des Kohlenstoffes der Oxalsäure eine vollständige ist. Aller vorhandener Kohlenstoff wird in Kohlendioxyd verwandelt.

A. Gunn [3]) hat gefunden, dass eine reine nicht oxydirte saure Lösung von Ferrophosphat in allen Fällen zum qualitativen *Nachweis geringer Mengen Oxalsäure* verwendbar ist. Ferner hat Verf. eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen Oxalsäure mittels phosphorsäurehaltiger Ferriphosphatlösung ausgearbeitet, welche in rein wässeriger Lösung der Oxalsäure, ferner in Gemischen von Oxalsäure und Weinsäure halbwegs befriedigende Resultate liefert, während in alaunhaltigen Gemischen eine quantitative Bestimmung nicht ausführbar war. Die Reaction hat praktischen Werth zum Nachweis von Oxalsäure in alten Weinsäurelösungen. Die Färbung wird durch starke Mineralsäuren zerstört und scheint von der Temperatur unabhängig zu sein. Eine ähnliche Färbung wie Oxalsäure giebt auch Antipyrin, nur spielt dieselbe mehr ins Röthliche.

Darstellung von Jodderivaten des Succinimids und substituirter Succinimide. D. R.-P. 74017 für Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Succinimid und p-Aethoxy- oder p-Methoxyphenylsuccinimid werden in essigsaurer Lösung mit Jod und Jodkalium behandelt. Das Jodderivat des Succinimids krystallisirt in grossen Tafeln oder monoklinen Prismen von rothbrauner Farbe mit dem Schmelzp. 145 und kann aus Alkohol

1) Deutsche med. Wochenschr. 1893, 940. 2) Chem. Ztg. 1894, 674. 3) Pharm. Journ. Tr. No. 1221, 408.

oder Essigsäure umkrystallisirt werden. Die Jodderivate des p-Aethoxy- und p-Methoxyphenylsuccinimids bilden im durchfallenden Lichte rubinrothe Krystalle, die in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und bei 175 bezw. 150° schmelzen. Sämmtliche Jodderivate sollen als Medicamente Verwendung finden.

Ueber *Isobernsteinsäure und Isoäpfelsäure* hat auf Veranlassung von E. Schmidt M. Pusch [1]) eine ausführliche Untersuchung ausgeführt.

Ueber die im Jahresber. 1893, 322 kurz erwähnte *künstliche Darstellung von Citronensäure* durch Aussäen gewisser (mit dem Namen Citromyces belegter) Pilze auf Traubenzuckerlösungen liegen weitere eingehendere Mittheilungen vor. In Mühlhausen und Thann im Elsass arbeiten bereits Fabriken nach diesem C. Wehmer patentirten Verfahren [2]).

Zur *Darstellung von Ferrum citricum effervescens flavum* giebt Ronde [3]) folgende erprobte Vorschrift; Ammonium-Ferricitrat 50, Natriumbicarbonat 250, Citronensäure 200 und Zuckerpulver 500 Theile. Die einzelnen Pulver werden zunächst scharf getrocknet. Dann löst man 50 Th. Ammonium-Ferricitrat in 20 Th. Wasser, fügt 50 Th. Citronensäure und 80 Th. officinellen oder besser 94 % Weingeist hinzu. Nachdem die Mischung der übrigen Pulver mit 60 Th. Weingeist befeuchtet worden ist, fügt man die spirituöse Ferricitratlösung hinzu, verreibt, bis das Pulver gleichmässig gelb gefärbt ist, und schlägt es dann durch ein verzinntes Sieb No. 3.

Unter dem Namen *„Lösliches Eisenarseniat“* von C. Zambeletti wird in medicinischen Zeitschriften ein Mittel angepriesen, welches in fünf Tropfen 0,001 arsenige Säure und 0,049 citronensaures Eisen-Ammoniak enthalten soll. Zu subcutanen Injectionen wird eine Flüssigkeit hergestellt, welche in je einem Kubikcentimeter die obigen Mengen enthält und ausserdem Pillen von gleichem Gehalt in je einer Pille [4]).

Herstellung einer Lösung von citronensaurem und schwefelsaurem Natrium aus Citronensaft. D. R.-P. 73893 für J. E. Stroschein in Berlin. Beim Vermischen der Schwefelsäure mit dem die Citronensäure enthaltenden Citronensaft ist es nicht zu vermeiden, dass die Schwefelsäure verkohlend auf die organische Substanz wirkt, so dass nach Zusatz eines Alkalis stets ein mehr oder weniger gebräuntes Salz erhalten wird. Um dies zu vermeiden, bläst man die Schwefelsäure durch einen Injector mittelst Kohlensäure in den Citronensaft, dem das Alkali gleichzeitig zugesetzt wird. Die Kohlensäure umhüllt hierbei die Schwefelsäuretheilchen, so dass die Alkalien Zeit finden, sich mit den im Citronensaft enthaltenen Säuren zu sättigen, bevor die Schwefelsäure von der Kohlensäure freigegeben wird. Durch die Ver-

---

1) Arch. d. Pharm. 1894, 186. 2) Südd. Apoth. Ztg. 1893, 501; Pharm. Centralh. 1894, 195. 3) Pharm. Wochenschr. 1894, 362. 4) Pharm. Ztg. 1894, 81.

dunstung der Kohlensäure wird ausserdem das Gemisch derart abgekühlt, dass die verkohlenden Eigenschaften der Schwefelsäure kaum zur Geltung gelangen können.

Boral und Cutal. Mit diesen Namen werden von M. Leuchter [1]) zwei neue Aluminiumpräparate belegt; Boral ist Aluminium borotartaricum, Cutal ist Aluminium boro-tannicum. Das Boral ist wasserlöslich, das Cutal nicht, durch Zusatz von Weinsäure wird letzteres aber ebenfalls in Wasser löslich. Das Cutal enthält 76 % Tannin, 13,23 % Thonerde und 10,71 % Borsäure. Die beiden Präparate sollen als desinficirende Adstringentien Verwendung finden; das Cutal ist bereits gegen Erysipel und in weinsaurer Lösung gegen Gonorrhöe mit gutem Erfolg angewendet worden. — Ueber die Darstellung der genannten Präparate entnehmen wir dem M. Leuchter in Berlin ertheilten Patent (D. R.-P. 77315) Folgendes. Durch Umsetzen von Borax und Aluminiumsulfat in wässeriger Lösung wird Aluminiumborat erzeugt:

$$3Na_2B_4O_7 + Al_2(SO_4)_3 = 3Na_2SO_4 + Al_2(B_4O_7)_3$$

und dieses bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen. 1 Th. Aluminiumborat wird durch Vermittelung von 1 Th. Weinsäure bei Wasserbadwärme in 10 Th. Wasser gelöst. Die filtrirte Lösung wird bei 30 bis 40° zur Trockne gebracht; das Aluminium borico-tartaricum (Boral) ist ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz. — Zur Darstellung des Aluminium borico-tannicum (Cutal) werden 5 Th. wässeriger Tanninlösung (1:4) und 80 Th. wässeriger Boraxlösung (1:19) unter Umrühren in eine Lösung von 3 Th. Aluminiumsulfat in 12 Th. Wasser eingetragen. Der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, bei gelinder Wärme auf Glasplatten getrocknet, später fein zerrieben. Dieses Präparat ist in Wasser unlöslich; dadurch, dass man 1 Th. desselben durch Hülfe von 1,2 Th. Weinsäure in 10 Th. Wasser löst, die Lösung filtrirt und bei gelinder Wärme eindampft, erhält man ein in Wasser lösliches Präparat, das Aluminium borico tannico-tartaricum (Cutal. solubile.)

Kaliumtartrat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat für Absatz 1 und 3 des Artikels *Kalium tartaricum* folgende Fassung in Vorschlag gebracht:

Farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, die in 0,7 Theilen Wasser, in Weingeist „dagegen“ nur wenig löslich sind. „Bei starkem Erhitzen verwandelt sich das Salz unter Entwickelung von Dämpfen, welche nach verbrennendem Zucker riechen, in eine schwarze Masse, deren wässeriger Auszug alkalisch reagirt und nach dem Verdunsten einen weissen, die Flamme violett färbenden Rückstand hinterlässt“. Die concentrirte, wässerige Lösung des Salzes giebt mit verdünnter Essigsäure einen in Natronlauge löslichen, weissen, krystallinischen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 = 20) „sei neutral“ und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Dieselbe Lösung „darf nach dem An-

---

1) Vortr. auf d. 66. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte 1894; durch Pharm. Centralh. 1894, 687.

2) Apoth. Ztg. 1894, 610; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

säuern" mit Salpetersäure „und nach Entfernung des ausgeschiedenen Krystallmehles durch Baryumnitratlösung nicht verändert und" durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt werden.

Begründung: Die Wiederaufnahme einer Prüfung des Salzes auf Sulfate erscheint angezeigt, weil das Arzneibuch sowohl Kaliumbicarbonat, als auch Weinstein darauf untersuchen lässt. Auch erschien es nicht überflüssig, die Entfernung des sich aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ausscheidenden Weinsteines vorzuschreiben. Das Arzneibuch bezeichnet in der Beschreibung der weinsauren Salze den beim Erhitzen auftretenden Geruch als „Caramelgeruch". Dieser kurze und allgemein übliche Ausdruck ist von der Kritik mit der Begründung gerügt, dass es einen eigenen Caramelgeruch nicht gebe, man könne nur von einem Geruche sprechen, der bei der Bildung des Caramel aus verbrennendem Zucker auftrete. Es ist daher die Ausdrucksweise der früheren Pharmakopöen wiederhergestellt. Die sonstigen Vorschläge sind redactioneller Art.

g. Aether organischer Säuren (Fette).

Das Arzneibuch hat bekanntlich eine *Prüfung der fetten Oele auf etwaige Verfälschung mit Mineralöl* nicht aufgenommen; die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches verlangt dagegen, dass das Leinöl eine in Wasser und Weingeist lösliche Seife liefere. Wenn eine derartige Prüfung bei dem nur äusserlichen Zwecken dienenden Leinöl vielfach für überflüssig gehalten werden wird, so ist sie doch bei Mandelöl und Olivenöl wohl gerechtfertigt und bei dem in grossen Mengen innerlich verwendeten Leberthran durchaus geboten; Th. Salzer[1]) hat wiederholt Leberthran im Handel angetroffen, welcher mit Mineralöl versetzt war. Nun sind aber bekanntlich die Mineralöle in Seifenlösung mehr oder weniger löslich, so dass z. B. ein Gemisch von 9 Th. Mandelöl und 1 Th. Paraffin eine in Wasser ganz klar lösliche Seife gab. Verf. hatte desshalb vorgeschlagen, die Oele mit verflüssigter Carbolsäure zu prüfen; dieses Verfahren hat jenen Nachtheil in viel geringerem Grade und hat ausserdem den Vorzug der einfacheren und rascheren Ausführbarkeit und den weiteren Vortheil, dass es auch die Beimischung von gewissen minderwerthigen Oelen erkennen lässt.

Das *fette Oel der Bilsenkrautsamen* untersuchte H. Schwanert[2]) und fand, dass dasselbe ein nichttrocknendes Oel ist, welches hauptsächlich aus Oleïn, daneben aus Palmitin besteht und Spuren färbender Stoffe enthält. Es ist klar, schwach gelblichgrün, geruchlos und von mildem Geschmack, besitzt bei 15° ein spec. Gew. von 0,929 und ist in 17 Th. absolutem Alkohol, sowie sehr leicht in Aether löslich.

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 863. 2) Arch. d. Pharm. 1894, 130.

Copraöl ist ein festes Pflanzenfett, welches von einer Fabrik Londons durch geheim gehaltenes Verfahren aus dem rohen Palmkernöl gewonnen wird. In seiner äusseren Beschaffenheit gleicht es, wie Mayenburg[1]) mittheilt, der Cacaobutter, es ist geruch- und geschmacklos und von gelblich-weisser Farbe; der Bruch ist muschelig. Die Analyse des Copraöls hatte folgendes Ergebniss: Feuchtigkeit und freie flüchtige Fettsäuren 0,074, Mineralstoffe (Asche) 0,008, Fett 99,918 %. Der Schmelzpunct liegt bei 30,3° C., der Erstarrungspunct bei 28°. Dieser verhältnissmässig so hoch liegende Erstarrungspunct lässt die Verwendung des Copraöls zur Herstellung von Stuhlzäpfchen, Vaginalkugeln, Bougies u. s. w. erklären; hinzu kommt, dass beim Erstarren eine geringe aber völlig hinreichende Volumverminderung eintritt, um ein Anhaften an die Gussform zu verhindern, und dass das Copraöl sehr viel schneller erstarrt als Cacaobutter (in einem Versuch unter gleichen Bedingungen Copraöl nach 10 Minuten, Cacaobutter nach 50 Minuten). Copraöl nimmt bis zu 50 % wässerige Flüssigkeit durch Anschütteln leicht auf und giebt erstarrt noch eine gleichförmige Masse, grössere Mengen wässeriger Substanzen werden auch dann noch ohne Veränderung aufgenommen, wenn dem Fett 10 % Lanolin. anhydric. zugesetzt wird. — Zur *Herstellung von Stuhlzäpfchen* mit Copraöl wird in bekannter Weise in der Art verfahren, dass man dasselbe schmilzt, in eine Flasche giesst, dort mit den vorgeschriebenen Zusätzen versieht, so lange schüttelt, bis die Mischung halb erstarrt ist und dann sofort in die Form ausgiesst.

Entenwalöl oder *Döglingöl* (Oleum Physeteris seu Chaenoceti) wird aus dem Speck des Entenwals gewonnen. Die Bezeichnung Oleum chaenoceti dürfte die richtigere sein, da sie sich auf diese Gattung besonders bezieht, während der Name Oleum physeteris dem Oel aus dem Specke der ganzen Familie zukommt. Das ausgelassene Oel hat ein specifisches Gewicht von 0,880, enthält von Fettsäuren Oelsäure und Physetolsäure und setzt beim Abkühlen Walratkrystalle ab. Es ist blassgelb und erinnert im Geruch, wie eine K. Lettenbaur[2]) vorgelegte Probe zeigt, an Medicinalthran. Das Döglingöl, welches bisher vorwiegend zu technischen Zwecken Verwendung findet, dürfte zukünftig in der Behandlung der Hautkrankheiten eine grössere Rolle spielen; seine Fähigkeit, durch die Epidermis zu dringen, ist bedeutend und übertrifft es hierin das Olivenöl bei Weitem. C. Boeck empfiehlt es zu Chloroform-Vermengungen, für graue Salbe und in Verbindung mit Bleipflaster, Salicylsäure, β-Naphthol, Aristol und Jodoform.

Der Leberthranfabrikant Peter Möller[3]) in Christiania hat ein fünfjähriges Privileg auf ein Verfahren zur *Herstellung von Medicinal-Leberthran* erhalten, welches bezweckt, bei der Fa-

1) Pharm. Ztg. 1894, 390. 2) Apoth. Ztg. 1894, 313; s. auch Jahresber. 1891, 199. 3) durch Pharm. Centralh. 1894, 628.

brikation die Luft völlig auszuschliessen und dadurch die Bildung von Oxyfettsäuren zu vermeiden, welche dem Leberthran den sogenannten Thrangeschmack geben. Das Ausschmelzen der Fischlebern wird im Vacuum oder in einem indifferenten Gase (Wasserstoff) oder unter beständigem Durchleiten von Wasserdampf behufs Austreibung der Luft bewirkt.

Die Ansicht, dass sich *Mandel-Oel* nicht kalt verseifen liesse, d. h. allein, ohne Zusatz von Cocos-Oel, Talg oder anderen Fetten, wird durch Mittheilungen von Schimmel & Co. [1]), welche folgendes Verfahren angeben, vollständig widerlegt. Nachdem das süsse Mandel-Oel sorgfältig geläutert, d. h. mit schwacher Lauge verseift und dann mit Salzlösung von 20° B. abgesalzen ist, werden 100 Theile Oel mit 34 Theilen Natronlauge und 17 Theilen Kalilauge von 38° B. bei 25° C. gemischt und zwar, wie bei Cocosseife, unter flottem Rühren. Bis diese Seife trägt, muss die Mischung 24 bis 26 Stunden mit Ruhepausen gerührt werden, und zwar folgendermaassen: Nachdem Morgens die Seife zusammengestellt ist, rührt man eine Stunde tüchtig durch, lässt dann stehen und rührt stündlich einige Minuten. Am Abend ist die Seife noch nicht gussfähig. Man lässt den Kessel im warmen Raume während der Nacht stehen und rührt am nächsten Morgen wiederum tüchtig durch. Die Seife wird dann alsbald dick und kann geformt werden. Die Verseifung tritt nach weiteren 48 Stunden ein, doch muss die Masse warm stehen. Nach weiteren 36 bis 48 Stunden ist die Seife hart.

Ueber *Methoden der quantitativen Bestimmung des Ricinusöles* berichtet Morpurgo [2]). Verf. verwirft die Methode von Leonhardi, welche auf der Löslichkeit des Ricinusöles in absolutem Alkohol und auf der Unlöslichkeit anderer Oele in demselben beruht, aus dem Grunde, weil Gemische von Ricinusöl und anderen Oelen sich in einem anderen Verhältniss lösen, als jedes einzelne Oel für sich, was schon Muspratt im Jahre 1864 bemerkte. Bessere Resultate giebt eine Methode, welche darauf beruht, dass sämmtliche fetten Oele mit Ausnahme des Ricinusöles, in Vaselinöl löslich sind. Wenn man ein fettes Oel, das über 10 % Ricinusöl enthält, mit dem dreifachen Volumen Vaselinöl gut vermischt und bei einer Temperatur von 10—15° hält, so scheiden sich zwei Schichten aus, eine obere grössere, die aus einem Gemisch des fetten Oeles mit Vaselinöl besteht, und eine kleinere von Ricinusöl, das sich am Boden ablagert. Wenn man dunkles Mineralöl statt reinem Vaselinöl benutzt, so bemerkt man, dass sämmtliche Verunreinigungen des Mineralöles in das Ricinusöl übergehen, in welchem Falle die obere Schicht ganz rein und das Ricinusöl ganz dunkel gefärbt erscheinen. Hat man von Fall zu Fall die verwendete Menge Ricinusöl, sowie die sich ausscheidende Schicht bestimmt und dieselbe als Anhaltspunct genommen, so kann man die Methode auch für quantitative Versuche verwenden.

1) Bericht 1893, April S. 43. 2) Pharm. Post 1894, 245.

Nach V. Di. Vetere leistet auch folgende Methode für quantitative Bestimmungen gute Dienste. Wenn man eine Mischung von Samenöl und Ricinusöl mit der Hälfte ihres Vol. Salzsäure versetzt, so bemerkt man nach einiger Zeit, dass sich drei Schichten ausscheiden, und zwar eine untere, welche die Salzsäure, eine mittlere, welche das Ricinusöl enthält und je nach der Oelsorte eine andere Farbe annehmen wird, endlich eine obere Schicht, die das Samen- oder Olivenöl enthält. Diese Methode giebt aber nur dann sehr genaue Resultate, wenn im Oele 40—50 % Ricinusöl enthalten sind. — Als Identitätsreaction des Ricinusöles gilt seine Löslichkeit in 90 %ig. Alkohol, sowie folgende von Draper angegebene Reaction: Man versetzt einige Tropfen des Oeles mit 5—6 Tropfen Salpetersäure und neutralisirt nach Beendigung der Reaction mit kohlensaurem Natron. Sobald der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist, tritt der Geruch nach Oenanthylsäure hervor.

Ueber ein *schwefelhaltiges Ricinusöl* berichten Herzfeld und Beer [1]). Das Oel, von blassgelber Farbe, genügte allen Anforderungen, die das Arzneibuch an dasselbe stellt. Eine weitere Untersuchung ergab einen starken Gehalt an Schwefel, der einmal durch die Silberprobe und dann, nach dem Verseifen des Oels durch Natronlauge, mit Bleiessig nachgewiesen wurde, der damit eine tief dunkelbraune Färbung von Schwefelblei gab. Es lag hier keine Fälschung des Ricinusöls vor, sondern ein Oel, das, entgegen der Vorschrift des Arzneibuchs, nicht durch Pressen, sondern durch Extraction der Samen mit Schwefelkohlenstoff gewonnen wurde.

Nach den neuesten Untersuchungen von G. Ponzio [2]) bedürfen unsere Anschauungen über die *Zusammensetzung des Rüböls* einer Berichtigung. Während nämlich nach den bisherigen Ansichten das Rüböl die Glyceride der Eruca- und Rapinsäure in ungefähr gleicher Menge und daneben eine sehr kleine Menge der Behensäure enthielt, hat man es nach Ponzio nicht mit Behen-, sondern mit Arachinsäure zu thun. Das Rüböl enthält darnach Erucasäure und Rapinsäure als Glyceride in ungefähr gleicher Menge und etwa 4 % Arachinsäure.

Ueber *Wollschweiss und Wollschweisswässer* [3]).

Darstellung von hellem Wollfett. D. R.-P. 76381 für W. Kleemann in Hannover. Die mehr oder weniger dunkle Färbung des gewöhnlichen Wollfettes rührt von einem Gehalt an Zersetzungsproducten der leim- und eiweissartigen Substanzen her. Mittel, welche geeignet sind, diese Fremdkörper aus einer Lösung von Wollfett in Benzin oder anderen fettlösenden Mitteln zu entfernen, sind Gerbsäure, Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure, Essigsäure oder Bleiacetat unter gleichzeitiger oder aufeinanderfolgender Mitwirkung von Alkohol. Für sich allein angewendet,

1) Apoth.-Ztg. 1894, 722. 2) Journ. f. prakt. Chem. 1893, 487.
3) Apoth. Ztg. 1894, 537.

sind die einzelnen Köper nicht oder doch nur ganz unvollkommen im Stande, diese leim- und eiweissartigen Körper zu fällen, vielmehr erfolgt eine Fällung erst auf Zusatz von Alkohol, während andererseits auch Alkohol, allein angewendet, keine Fällung hervorruft. Die von dem durch Phosphorsäure u. s. w. erhaltenen Niederschlage getrennte, nunmehr hellgelb aussehende Benzinlösung kann nun sofort eingedampft werden, wobei ein helles gelbes Fett zurückbleibt.

Abscheidung von Wollwachs aus Wollfett. D. R.-P. 76613 für B. Jaffé & L. Darmstaedter in Martinikenfelde bei Berlin. Um aus dem Wollfett, welches im Wesentlichen aus einem Gemenge von ätherartigen Verbindungen von Cholesterinen und Isocholesterinen mit den verschiedensten Säuren besteht, diejenigen von höherem Schmelzpunct und von wachsartiger Beschaffenheit zu entfernen, wird das Wollfett in gewöhnlichem Fuselöl gelöst und diese Lösung unter dem Schmelzpunct des Wollfettes abgekühlt; es findet hierbei, schon wenige Grade unter dem Schmelzpunct, eine Abscheidung der härteren, wachsartigen Bestandtheile statt, während bei stärkerer Abkühlung allmählich immer mehr von den weniger harten Verbindungen abgeschieden wird, so dass man es ganz in der Hand hat, die Trennung zu unterbrechen, sobald sich genug hartes Wollwachs abgeschieden hat.

Eine *Identitätsreaction für Wollfett* wurde von Hilger (siehe Jahresber. 1893, 383) angegeben. Eine andere Identitätsreaction schlägt Astolfi[1]) vor und zwar will er sein Verfahren auf vergleichend colorimetrischem Wege auch zu einem quantitativen erweitert sehen. Er behandelt 0,1 g Lanolin mit 10 cc concentrirter Schwefelsäure und erhält dadurch eine intensiv rothe, grünlich fluorescirende Flüssigkeit. Ist das Wollfett irgendwie verfälscht, so wird in gleichem Maasse, als andere nicht cholesterinhaltige Zusätze zugegen sind, diese Färbung weniger intensiv sein. Zu dieser Wollfett-Schwefelsäure-Lösung giebt er nunmehr 10 cc Chloroform und schüttelt kräftig aus. Nach erfolgter Trennung der Flüssigkeitsschichten ist das Chloroform lebhaft roth gefärbt, wenn das Wollfett unverfälscht war, weniger roth, wenn Wasser, fremde Fette u. s. w. zugegen waren. Ausserdem bemerkt man an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten bei Verwendung von reinem Lanolin einen schwarzen Ring, der bei verfälschtem Lanolin weniger scharf hervortritt. Durch Vergleichung seines Untersuchungsobjects mit reinem Wollfett, welches er in gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, behandelt, lässt sich annähernd schätzen, in welchem Maasse das zu untersuchende Wollfett verfälscht war.

Lanolin von Jaffé & Darmstaedter fand G. v. Sanctis[2]) bestehend aus Cerotin- und Palmitinsäure in überwiegender Menge, einer kleinen Menge Capron- und Oelsäure, sowie noch kleineren

1) Boll. Chim. Farm. 1894, 4.
2) L'Orosi 1894, 2; ausführliches Referat in Apoth. Ztg. 1894, 371.

Mengen Stearin-, Isovalerian- und Buttersäure begleitet, sämmtlich als Aether des Cholesterins und Isocholesterins, vielleicht auch anderer höherer Alkohole gebunden. Glycerin wurde nicht gefunden.

Nach einer kritischen Untersuchung über die bis jetzt geübten Methoden zur *Werthbestimmung des Wollfettes* giebt E. v. Cochenhausen[1]) folgende Vorschriften zur Bestimmung der in Betracht kommenden Substanzen:

1. Fremde Stoffe und Wasser. Eine gewogene Menge Wollfett wird in Aether gelöst, die Lösung durch ein bei 100° getrocknetes Filter filtrirt, das Filter mit Aether ausgewaschen und mit Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. In dem Rückstande kann noch der Aschengehalt ermittelt werden. Das Wasser kann nur durch längeres Erhitzen des Wollfettes auf 100 bis 110° entfernt werden, wobei die freien Fettsäuren zum Theil verändert werden, so dass sie bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Kalilauge nicht neutralisirt werden. Die Menge der fremden Stoffe und des eingeschlossenen Wassers ergiebt sich bei der Berechnung der Resultate. — 2. Bestimmung der Säurezahl des Wollfettes. In genau gewogene Glaskölbchen von 150 bis 200 cc Inhalt lässt man 2,5 bis 3 g des im Wasserbade geschmolzenen Wollfettes einlaufen und wägt nach 12 Stunden. Das Fett wird im Wasserbade geschmolzen, je nach seiner Färbung in 50 bis 100 cc neutralem Aether gelöst, mit Phenolphthaleïn versetzt und mit $^1/_5$ Normal-Kalilauge bis zur schwachen Rothfärbung titrirt. — 3. Abscheidung der freien Fettsäuren. Circa 50 g Wollfett werden im Wasserbade geschmolzen, in 500 cc Aether gelöst, mit alkoholischer (doppelt-normaler) Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthaleïn neutralisirt und zweimal mit je 300 cc 30 %ig. Weingeist ausgeschüttelt. Die Weingeistlösung trennt sich schnell von der Aetherlösung; wenn sich an der Trennungsschicht schwerlösliche Kaliumsalze abscheiden, so werden dieselben abfiltrirt. Die vereinigten Lösungen der Seifen in Weingeist werden im Wasserbade fast zur Trockene verdampft, in 1 Liter 50 %ig. Weingeist gelöst, auf 30° abgekühlt und mit 10 cc Petroleumäther ausgeschüttelt. Hierbei scheidet sich an der Trennungsschicht zwischen Weingeist und Petroläther ein schwerlösliches Kaliumsalz ab; dasselbe wird abfiltrirt, zusammen mit den zuerst abgeschiedenen Mengen in einem Extractionsapparate am Rückflusskühler mit Petroleumäther extrahirt und später, mit den in Weingeist gelösten Kaliumsalzen vereinigt, weiter verarbeitet. Die alkoholische Seifenlösung, aus welcher sich, wenn die Temperatur nicht unter 30° sinkt, keine Kaliumsalze mehr abscheiden, wird noch viermal mit je 100 cc Petroleumäther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die Lösung in Weingeist wird mit den extrahirten schwerlöslichen Kaliumsalzen vereinigt, in einem Kolben zum Kochen erhitzt, filtrirt, im Wasserbade von Alkohol befreit und mit Salzsäure versetzt. Die hierdurch abgeschiedenen Fettsäuren werden durch mehrmaliges Behandeln mit heissem Wasser von der Salzsäure befreit, zuerst an der Luft und schliesslich noch $^1/_2$ Stunde bei 100° C. getrocknet. Man erhält etwa 8 bis 10 % Fettsäuren. — 4. Bestimmung der Säurezahl bezw. des Moleculargewichtes der freien Fettsäuren. 2,5 bis 3 g von den im Wasserbade geschmolzenen Wollfettsäuren werden in ein gewogenes Glaskölbchen von 150 cc Inhalt gebracht und nach 12stündigem Stehen gewogen. Man verseift mit 30 cc $^1/_2$ normal-alkoholischer Kalilauge 1 Stunde lang am Rückflusskühler, spült den Inhalt des Kölbchens mit heissem Alkohol in ein Becherglas, verdünnt auf 150 cc und titrirt die noch heisse Lösung mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure. — 5. Bestimmung der Verseifungszahl des Wollfettes. In einem Kochfläschchen von 150 cc Inhalt kocht

1) Chem. Ztg. 1894, 143.

man 2 g Wollfett mit 30 cc $^1/_2$ normal-alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang am Rückflusskühler, wobei nach je 10 bis 15 Minuten umgeschüttelt werden muss. Der Inhalt des Kölbchens wird mit heissem Alkohol in ein Becherglas gespült, auf 200 bis 250 cc mit Alkohol verdünnt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Hierauf wird mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure der Kaliüberschuss zurücktitrirt. — 6. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren und der Menge der Gesammtfettsäuren (excl. flüchtigen), der bei der Verseifung frei gewordenen Alkohole und der schwer verseifbaren Stoffe. Man verwendet entweder die Lösungen, welche bei der Bestimmung der Verseifungszahl erhalten wurden, oder man verseift 8 bis 10 g Wollfett mit etwa 150 cc $^1/_2$ normal-alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang am Rückflusskühler unter öfterem Umschütteln. Die neutralisirte Flüssigkeit wird vollständig in eine Porzellanschale gebracht, im Wasserbade von Alkohol befreit, hierauf wieder in den Kolben, welcher zur Verseifung diente, mit heissem Wasser zurückgespült, mit 50 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach Zusatz von einem Stückchen Bimstein über directer Flamme destillirt. Man destillirt unter Ersatz des Wassers ungefähr 1 Liter ab und titrirt die im Destillat enthaltenen flüchtigen Fettsäuren mit $^1/_5$ Normal-Kalilauge. Der Inhalt des Kolbens wird in dieselbe Porzellanschale, in welcher vorher der Alkohol verjagt wurde, gebracht und durch Behandeln mit heissem Wasser von der Schwefelsäure befreit. Das Gemisch von Fettsäuren, Alkoholen und schwer verseifbaren Stoffen lässt man an der Luft trocknen, bringt es dann auf ein gewogenes Uhrglas, trocknet 1 Stunde lang bei 100° und wägt nach 12stündigem Stehen. Kolben und Porzellanschale werden mit Petroleumäther ausgespült; ebenso werden die Waschwässer mit Petroleumäther ausgeschüttelt, der Aether in einem gewogenen Becherglase verdunstet und das Gewicht des Rückstandes zu der Hauptmenge addirt. — 7. Die Bestimmung der Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfettes geschieht in derselben Weise, wie die der Säurezahl der freien Fettsäuren. — 8. Zur Abscheidung der Gesammtfettsäuren vereinigt man die Lösungen, welche bei der Bestimmung der Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfettes erhalten wurden, verdampft im Wasserbade den Alkohol, löst den Rückstand in 50 %ig. warmem Weingeist und behandelt diese Lösung in derselben Weise mit Petroleumäther wie unter 8 angegeben wurde. — 9. Die Bestimmung der Säurezahl bezw. des Molekulargewichtes der Gesammtfettsäuren (excl. flüchtigen) geschieht wie unter 4 angegeben. — 10. Berechnung der Analysenresultate. In dem Wollfette sind enthalten: 1. freie Fettsäuren; diese stammen nicht nur aus der zum Waschen verwendeten Seife, sondern auch aus dem Wollschweisse; 2. leicht verseifbares Neutralfett; 3. schwer verseifbares Neutralfett; 4. freie Alkohole; 5. Wasser, welches durch Cholesterin und Cholesterinester in Emulsion gehalten wird. Aus den bei der Untersuchung erhaltenen Werthen kann berechnet werden: 1. freie Fettsäuren; 2. gebundene Fettsäuren: a) flüchtige, b) nichtflüchtige; 3. Alkohole und schwer verseifbare Stoffe; 4. Wasser. Verfasser berechnet nach diesen Angaben die Resultate seiner Analysen und knüpft daran weitere Betrachtungen über die in Betracht kommenden Umstände und die missliche Lage, in welcher sich der Chemiker bei der Analyse des Wollfettes befindet, indem über die Zusammensetzung desselben vorläufig nichts Anderes bekannt ist, als dass die Neutralfette Cholesterin- und Isocholesterinester und die freien Alkohole Cholesterin und Isocholesterin enthalten, und dass Glyceride nicht vorhanden sind.

Die Controverse über die *Beschaffenheit (insbesondere Chlorgehalt) und therapeutische Anwendbarkeit des Adeps Lanae* der Norddeutschen Wollkämmerei im Vergleich zu dem Lanolin Liebreich (s. auch Jahresber. 1893) wurde im Jahre 1894 fortgesetzt.

S. Rothmann[1]) will in dem Adeps Lanae deutlich nachweisbare Mengen Chlor gefunden haben und giebt die Methode seiner Untersuchung an. T.[2]) nahm Veranlassung, Adeps Lanae der von Rothmann angegebenen Prüfung zu unterwerfen, freilich mit einem ganz anderen Resultate. 1,0 g Adeps Lanae gab mit etwa 100 g absolutem, siedendem Alkohol eine klare Lösung. Beim Erkalten schieden sich dicke, weisliche Flocken aus, die in der Wärme wieder verschwanden. Die vollständig abgekühlte trübe Flüssigkeit gab ein klares Filtrat, das sich auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung (1 Th. S. in 19 Th. absolutem Alkohol) nicht veränderte. Die Gegenprobe mit einer Spur HCl in absolutem Alkohol gab sofort deutliche Chlorreaction. Einige Tropfen 90 %igen Weingeistes riefen in dem Filtrat weissliche Trübung hervor.

Oscar Liebreich[3]) theilt mit, dass er nach der von ihm angegebenen Methode (s. Jahresber. 1893, 334) stets in Adeps Lanae Chlor habe nachweisen können; bei quantitativen Bestimmungen wurde 0,21—0,25 % Chlor gefunden (s. auch das Referat über die Veröffentlichung von Beckurts auf Seite 362).

C. Arnold[4]) tritt den Ausführungen Liebreich's entgegen und erklärt, in dem Adeps Lanae nur in einem Falle Chlorspuren gefunden zu haben, so dass von einem constanten Chlorgehalt nicht die Rede sein könne.

Nach P. Lohmann[5]) gelingt der Nachweis des Chlorgehalts auch in der Weise, dass man das Fett in ein schmelzendes Gemisch aus (selbstverständlich chlorfreiem) Salpeter und Soda einträgt, die Schmelze in Wasser löst, dann mit Salpetersäure übersättigt und so lange kocht, bis keine rothbraunen Dämpfe mehr entweichen. In der so vorbereiteten Lösung lässt sich das Chlor in allbekannter Weise nachweisen. Verfährt man bei dem Eintragen des Wollfettes in das schmelzende Salzgemisch recht vorsichtig, d. h. zieht man beim Einträufeln des Fettes die Flamme fort und läst immer nur einen Tropfen mittelst Glasstabes einfallen, so gelingt es, die Reaction so zu mässigen, dass dieselbe auch für quantitative Zwecke verwerthbar ist. Verf. ist es gelungen, auf diese Weise gut übereinstimmende Resultate mit den nach Carius'scher Methode festgestellten Zahlen zu erhalten. Lohmann will im Adeps Lanae 0,229—0,480 % Chlor, in plombirten Dosen 0,18 % gefunden haben. (Hat Lohmann auch den Gehalt des Salpeters an Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat berücksichtigt? B.)

H. Helbing und F. W. Passmore[6]) fanden mit Hülfe der Carius'schen Methode in Adeps Lanae 0,193—0,22 % Chlor. Zur Bestimmung nach Carius wurden 0,5—0,7 g Wollfett mit ungefähr dem Zehnfachen vollständig chlorfreier Salpetersäure,

1) Berl. klin. Wochenschr. 1894. No. 11. 2) Pharm. Ztg. 1894, 230.
3) Pharm. Ztg. 1894, 262. 4) Pharm. Ztg. 1894, 299.
5) Pharm. Ztg. 1895, 325. 6) ebenda 390.

spec. Gew. 1,4000, und 0,1 g Silbernitrat 5—6 Stunden in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 170° C. bis 180° C. erhitzt. Das Fett wurde vollständig oxydirt; grössere Quantitäten auf einmal zu zersetzen war schlecht möglich, da eine ungeheuer starke Druckentwicklung stattfand. (Darnach hatten H. & P. einige mg AgCl erhalten, doch wohl zu wenig, um daraus mit Genauigkeit einen bestimmten Gehalt an Chlor zu berechnen.)

O. Liebreich[1]) veröffentlichte weiterhin Analysen von Bein, Friedheim und C. Virchow, welche in Adeps Lanae in unplombirten Dosen 0,310, bezw. 0,505, bezw. 0,333, in plombirten Dosen 0,120 bezw. 0,196 bezw. 0,730 Chlor fanden.

C. Arnold[2]) bestreitet, dass diese Mengen Chlor dem Wollfett eine nachtheilige Wirkung bei dessen therapeutischer Verwendung ertheilen könnten. Früher habe es überdies Liebreich für genügend erachtet, dass der alkoholische Auszug mit Silbernitrat keine Reaction zeige, während man jetzt nur noch solches Wollfett als rein und demnach unschädlich ansehen wolle, welches auch nach dem Zerstören der organischen Substanz keine Chlorreaction zeigt, eine Forderung, wie sie von Pharmakopöen niemals gestellt werden würde. Uebrigens ist die Carius'sche Methode der Chlorbestimmung nicht genügend, um Chlorspuren zu finden, wenn man nicht gleich 8 oder 10 Glasröhren zur Erhitzung von je 1,0 Wollfett mit Salpetersäure benutzt und dann den Inhalt der gesammten Röhren mischt und untersucht. Nach erneut von Arnold angestellten Versuchen ist es aber am einfachsten, in eine Schmelze von Soda und Salpeter 5 g Wollfett mit einem Platindraht allmälig einzurühren und dann auf Chlor zu prüfen. Durch Eintragen des Wollfettes in eine Schmelze von Soda und Salpeter und nachherige Prüfung auf Chlor sei allerdings auch in den plombirten Büchsen der Bremer Fabrik Chlor nachzuweisen, aber eine ihm zur Verfügung stehende Probe von Lanolinum anhydricum Liebreich enthält ebenfalls solche unwägbare Mengen von Chlor. Uebrigens ertheile der Chlorgehalt des Adeps suillus und Ungt. Paraffini, der stets zu constatiren sei, auch diesen Präparaten keine nachtheilige therapeutische Wirkung.

H. Beckurts[3]) hat Veranlassung genommen, das Adeps Lanae der Norddeutschen Wollkämmerei einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen und insbesondere festzustellen, ob und in wieweit die Behauptungen Liebreich's, welcher das Präparat als ein unvollkommen gereinigtes Wollfett, namentlich als chlorhaltig hinstellt, zutreffen. Auf Grund der mit verschiedenen Mustern Wollfett ausgeführten Untersuchungen, neben welchen auch solche mit Lanol. anhydric. Liebreich ausgeführt wurden, ist zunächst zu constatiren, dass diese Präparate durchaus allen Anforderungen genügen, welche von dem Deutschen Apothekerverein gestellt sind. So ist entgegen den Angaben Liebreich's

1) Pharm. Ztg. 1894, 408. 2) Pharm. Ztg. 1894, 440.
3) Apoth. Ztg. 1894, 470.

(siehe Jahresber. 1893, 334) der Säuregehalt in beiden Präparaten ein sehr geringer. Wurden 2 g des Adeps Lanae „N. W. K." in Aether gelöst, und die Lösung mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, so wurden bis zur Röthung höchstens 0,3 cc $^1/_{10}$ N.-Kalilösung verbraucht. Nach Liebreich besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen Adeps Lanae und Lanolin. anhydric. darin, dass ersteres beim halbstündigen Erhitzen im Oelbade auf 110° annähernd kastanienbraun wird, während sich Lanolin. anhydric. nicht verändern soll. Daraus wird gefolgert, dass Adeps Lanae „N. W. K." ein leicht zersetzliches Product sei. Demgegenüber muss Beckurts erklären, dass die sämmtlichen von ihm untersuchten Sorten Adeps Lanae nach halbstündigem Erhitzen auf 120° im Oelbade nicht erkennbar dunkler gefärbt waren. Drittens wird dem Adeps Lanae „N. W. K." der Vorwurf gemacht, dass er chlorhaltig sei. Darunter ist natürlich zu verstehen, dass er Chlorverbindungen enthalte, da ja freies Chlor oder Chlorwasserstoffsäure in dem Fett nicht vorhanden sein können. Mit dieser Thatsache fallen auch alle Schlussfolgerungen, welche aus diesem vermeintlichen Chlorgehalt, so z. B. von Rothmann hinsichtlich der therapeutischen Brauchbarkeit des Adeps Lanae gezogen werden. Zur Prüfung auf Gehalt an Chlor kocht Liebreich 0,5 g Wollfett mit absolutem Alkohol in einem Reagierglase, filtrirt nach dem Erkalten und setzt zu dem Filtrate einige Tropfen einer conc. alkoholischen Silbernitratlösung. Hierbei will Liebreich in dem von ihm untersuchten Wollfette der Norddeutschen Wollkämmerei einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber erhalten haben. Schon Arnold hat diese Angaben widerlegt und darauf hingewiesen, dass es nöthig sei, darauf zu achten, dass die alkoholische Wollfettlösung vollständig erkaltet ist, weil sonst in Folge der durch den Zusatz von alkoholischer Silberlösung erfolgenden Abkühlung eine Ausscheidung von Wollfett stattfinden und für Chlorsilber gehalten werden könne. Neuerdings giebt nun Liebreich (Pharm. Ztg. 1894, 261) als Grund dafür, dass manchem der Nachweis des Chlors in dem Adeps Lanae nicht gelungen sei, an, dass versäumt sei, die alkoholische Wollfettlösung mit der alkoholischen Silbernitratlösung zu erwärmen. Bei dem Erwärmen bemerke man, dass der Niederschlag von Minute zu Minute zunehme. Daraus, dass sich die Bildung des Chlorsilbers erst allmälig vollzieht, folgert Liebreich weiter, dass das Chlor im Adeps Lanae nicht als Chlorid enthalten ist, sondern in organischer Bindung in Form von gechlorten Cholesterinäthern. Bei der Zersetzlichkeit dieser Chlorsubstitutionsproducte komme es dann, dass sich im Adeps Lanae Chlor bisweilen frei oder als Salzsäure vorfindet. Nach Liebreich's Angaben wurden je 0,5 g Adeps Lanae und Lanolin. anhydric. Liebreich mit 10 cc kochendem absoluten Alkohol behandelt, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit alkoholischer Silberlösung versetzt. Es erfolgte in beiden Versuchen keine Veränderung der Mischung; auch beim Erhitzen trat zunächst keine

Veränderung ein, erst bei längere Zeit fortgesetztem Erwärmen erfolgte allmälig eine schwache graubräunliche Färbung. Dieselbe löste sich auf Zusatz von Salpetersäure und darauf folgendem Kochen mit Alkohol wieder auf. Sie bestand aus metallischem Silber, welches durch Reduction des Silbernitrats in Folge Einwirkung der Fette entstanden war. In dieser Beziehung zeigten Adeps Lanae und Lanolin, wie nicht anders zu erwarten war, das gleiche Verhalten. Nach Liebreich soll der nach der Methode von Carius bestimmte Chlorgehalt in Adeps Lanae 0,25 % betragen. Darnach konnte die Menge des bei Verarbeitung von 0,5 g Wollfett sich bildenden Chlorsilbers für den Fall, dass alles angeblich vorhandene Chlor durch Kochen mit Silbernitrat abgespalten wäre, nur 0,0051 g betragen. Diese Menge kann wohl eine schwache Opalescenz, niemals aber einen reichlichen Niederschlag oder eine milchige Trübung veranlassen. — Die quantitative Bestimmung des Chlorgehalts nach Carius hält Beckurts für wenig geeignet, da sie die Verwendung einer so grossen Menge Wollfett, wie dieselbe bei dem angeblichen Chlorgehalt von nur 0,25 % erforderlich ist, nicht gestattet, und bei Benutzung kleinerer Mengen (0,5 g) die Bestimmung in Folge der geringen Menge des zu erhaltenden Chlorsilbers doch gar zu ungenau ausfallen dürfte. Beckurts hat daher die Bestimmung des Chlors im Wollfett nach anderen Methoden versucht und zwar einmal durch Eintragen desselben in ein geschmolzenes Gemisch von chlorfreier Soda und Salpeter und durch Erhitzen des Wollfettes mit Kalk nach Benedikt, Auflösen in chlorfreier Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat. Bei Verwendung von je 3 g Adeps Lanae und Lanolin anhydric. wurden salpetersaure Lösungen erhalten, welche sich nach Zusatz von Silbernitratlösung sofort nicht veränderten, nach kurzer Zeit aber schwach opalescirten. Das aus fünf solchen Bestimmungen vereinigte Chlorsilber entsprach einem Chlorgehalt von 0,007 %. Lanolin und Adeps Lanae zeigten vollkommen gleiches Verhalten.

L. Spiegel[1]) versuchte in einer Arbeit, betitelt „Ueber den Nachweis von Chlor in Wollfett“ Beckurts' Auslassungen zu entkräften.

H. Beckurts[2]) weist dem gegenüber darauf hin, dass es Spiegel nicht gelungen ist, Beckurts' Behauptungen zu widerlegen, wonach

1) beim Kochen von 0,5 g Adeps Lanae mit 10 cc absol. Alkohol, Filtriren der erkalteten Mischung und Zusatz einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat ein Niederschlag von Chlorsilber nicht entsteht;

2) auch beim Erwärmen der erkalteten alkoholischen Wollfettlösung mit einer alkoholischen Silbernitratlösung kein Niederschlag von Chlorsilber sich bildet, höchstens eine schwache Reduction des Silbernitrats nach längerem Erwärmen eintritt;

3) bei einem Gehalt von 0,25 % Chlor, welche Menge Liebreich in Adeps Lanae gefunden haben will, auch niemals ein reichlicher Niederschlag

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 511. 2) ebenda 543.

von Chlorsilber, bei Benutzung von 0,5 g Adeps Lanae höchstens eine schwache Opalescenz entstehen kann;

4) Spuren von Chloriden, welche nur nach der Methode von Carius, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, und durch Erkitzen mit Kalk in grösseren Mengen Wollfett erkennbar sind, sich auch im Lanolin Liebreich (wohl auch in anderen Salbengrundlagen, wie Vaselin, Adeps) nachweisen lassen.

Benedikt und Zikes[1]) haben folgendes Verfahren zur *Bestimmung sehr kleiner Chlormengen in Wollfett* und anderen Fetten veröffentlicht. Darnach werden grössere Mengen, nämlich etwa 20—30 g des zu untersuchenden Wollfettes über glühenden Kalk destillirt.

R. Benedikt[2]) hat noch ein zweites Verfahren zur Bestimmung geringer Chlormengen angegeben. 25 g Fett werden mit 100 cc Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht und ein wenig Silbernitratlösung erst gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit beginnt eine stürmische Reaction, bei deren Eintreten man die Flamme entfernt. Man beginnt wieder zu heizen, wenn das Aufschäumen vorüber ist, und erwärmt dann weiter bis zum Aufhören der reichlichen Gasentwicklung. Nun hat sich, obwohl der grösste Theil des Fettes noch aufschwimmt, das gesammte Chlor, wenn solches im Fette enthalten war, als Chlorsilber in grossen Flocken abgeschieden, welche theils zu Boden gesunken sind, theils an den Retortenwänden haften. Man kann vollkommen sicher sein, dass ein Gehalt von 0,01 % Chlor im Wollfett auf diese Weise noch mit voller Sicherheit zu erkennen wäre. Benedict hat weiter begonnen, diese Reaction zu einer quantitativen zu gestalten. Man kocht dann, wenn nöthig unter neuerlichem Zusatz von Salpetersäure, so lange, bis kein Fett mehr oder nur geringe Mengen desselben auf der Salpetersäure aufschwimmen, lässt vollständig erkalten, giesst die Säure unverdünnt durch ein gewogenes Glaswollenfilter ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether, trocknet und wägt. Die Glaswolle wird vorher im Trichter mit heisser concentrirter Salpetersäure und sodann mit heissem Wasser gewaschen. Es bedarf noch eines weiteren Studiums, ob dieses Verfahren dem von Benedikt und Zikes publicirten an Schärfe gleichkommt, so viel steht aber fest, dass es zum qualitativen und gewiss auch zum mindestens annähernden quantitativen Nachweis des Chlors im Wollfett benutzt werden kann. — Aus den angeführten sehr sorgfältigen und mehrmals wiederholten Versuchen geht neuerdings unzweifelhaft hervor, dass der Adeps Lanae, wie er gegenwärtig von der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in den Handel gebracht wird, nur äusserst geringe Spuren von Chlor und zwar in nicht grösseren Mengen als das Lanolinum anhydricum enthält.

P. Lohmann[3]) will gefunden haben, dass beide von Benedict angegebenen Methoden ungeeignet sind; R. Benedict[4]) tritt dem gegenüber für die Brauchbarkeit derselben ein.

1) Chem. Ztg. 1894, No. 35; Referat in Pharm. Ztg. 1894, 400 (mit Abbildg. des Apparats). 2) Pharm. Ztg. 1894, 484. 3) Pharm. Ztg. 1894, 707, 816. 4) ebenda 733, 873.

Adeps Lanae ad usum veterinarium. Dieses neue, im Preise nicht höher als Vaselin stehende, Präparat der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei zu Bremen entspricht nach einem Gutachten von C. Arnold[1]) den Anforderungen, welche der Deutsche Apothekerverein an reines Wollfett stellt, vollkommen. Die dunklere Farbe ist beim Gebrauch in der Thiermedicin vollkommen belanglos. Das genannte Präparat enthält 0,5 bis 0,8 % Wasser, 0,3 bis 0,4 % Asche, ist frei von fremden Fetten und Mineralölen, beginnt bei 37° zu schmelzen, ist neutral und enthält weder Glycerin noch andere in Wasser lösliche Stoffe. Man kann das Präparat mit 250 bis 300 % Wasser oder anderen Flüssigkeiten vermischen, ohne dass es seine salbenartige Consistenz verliert. Werden die so erhaltenen Salben auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich das Wollfett als eine vollkommen klare, ölige Schicht ab. Der Gehalt an freien Fettsäuren entspricht 1 bis 1,3 Säuregraden, ist also noch geringer, als der vom deutschen Apothekerverein gestattete. Adeps Lanae ad usum veterinarium wird durch Verschmelzen und Kaltrühren mit geeigneten Fetten oder Oelen leicht auf jede beliebige Consistenz gebracht. Als eine vielfach verwendbare Salbengrundlage wird eine Mischung von 80 Th. Adeps Lanae ad usum veterinarium und 20 Th. Vaselin empfohlen.

In einem Vortrage über die Patentirung allbekannter pharmaceutischer Processe zum Zwecke der Darstellung pharmaceutisch oder technisch verwerthbarer Producte auf der Hauptversammlung des D. Ap.-V. (1894) wendet sich H. Beckurts gegen den von den Lanolinfabrikanten beanspruchten Patentschutz für das Vermischen von Wollfett mit Wasser zwecks Gewinnung einer Salbengrundlage als einen Eingriff in pharmaceutische Rechte.

h. Acrylverbindungen.

Die *rohen Oelsäuren* besitzen oft einen hohen Stearinsäuregehalt und enthalten fast ausnahmslos schwankende Mengen von Glyceriden. Das erstere ergiebt sich aus der Säure- und Jodzahl, das letztere durch die Verseifungs- bez. Esterzahl. E. Dieterich[2]) verlangt beim Einkauf von der rohen Oelsäure die Jodzahl 75 bis 85 und mindestens die Säurezahl 178,73 = 90 % Oelsäure.

Zur *Darstellung von Quecksilberoleat* empfiehlt E. Williams[3]), Oelsäure auf etwa 35° C. zu erhitzen, dann Quecksilberoxyd einzusieben und nun so lange umzurühren, bis Lösung erfolgt ist, was etwa eine Viertelstunde in Anspruch nimmt; höhere Erhitzung ist zu vermeiden. Ein so dargestelltes Oleat hält sich unverändert einen Monat lang. Verf. glaubt übrigens nicht, dass durch Lösen von Metallen oder Metalloxyden in Oelsäure wahre

1) Pharm. Centralh. 1894, 374. 2) Helfenb. Annal. 1893.
3) Chem. Drugg. XLIV, 273.

Oleate entstehen. Letztere sollen stets so dargestellt werden, dass man eine gesättigte Oelsäure-Seifenlösung zunächst einige Tage stehen lässt, um die Ausscheidung des Natriumpalmitats zu bewirken, dann filtrirt und mit einer neutralen Metallsalzlösung fällt. Das erhaltene Präcipitat kann im Wasserbade getrocknet werden. Zur Trennung von etwa noch vorhandenem Palmitat schüttelt man mit Petroleumbenzin oder Aether aus, die nur das Oleat lösen, und verdampft die Lösung zur Trockne. Das so erhaltene reine Oleat kann in beliebiger Stärke mit Lanolin, Ungt. Cetacei, selbst Oelsäure verdünnt werden.

i. Aminbasen.

Darstellung von Piperazin. D. R.-P. No. 74628 für Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld. Das Verfahren stützt sich auf die Beobachtung, dass die von Morley beschriebene Dinitrosoverbindung des Diphenylpiperazins, sowie diejenige des Tolylpiperazins unter dem Einfluss von schwefliger Säure oder sauren schwefligsauren Salzen mit Wasser in Lösung gehen und die entstandenen Lösungen beim Einkochen mit concentrirter Salzsäure in salzsaures Piperazin und eine Amidophenoldisulfosäure zerlegt wird. Das gebildete Piperazin wird aus der Lösung nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf überdestillirt.

Piperazinanhydrid ist eine krystallinische, gelbliche Substanz von ätzenden Eigenschaften, die bei 104 bis 112° schmilzt und einen an Ammoniak erinnernden Geruch besitzt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_{10}N_2$. Das Piperazinanhydrid, welches die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin herstellt, besitzt ein grosses Lösungsvermögen für Harnsäure [1]).

Neuerdings beschäftigte sich Bohland [2]) mit der Frage über die *Wirksamkeit des Piperazins.* Aus allen seinen Untersuchungen zieht nun Bohland den Schluss, dass die Behandlung der Concremente und Steinbildung in den Nieren und in der Blase bei harnsaurer Diathese mit dem Piperazin als völlig aussichtslos zu bezeichnen ist; vorhandene Conkremente können weder aufgelöst, noch kann die Vergrösserung derselben durch weiter ausgeschiedene Harnsäure verhindert werden. Was die Beeinflussung der gichtischen Anfälle durch das Mittel betrifft, so glaubt Bohland nicht, dass dieselbe eine günstige sein kann.

Ueber *Dimethylpiperazinum tartaricum (Lycetol)* berichtete F. Goldmann [3]). Wird Glycerin mit Chlor- oder Bromammonium unter Zusatz von Ammoniak leicht abgebenden Körpern, z. B. Ammoniumcarbonat, der Destillation unterworfen, so erhält man im Destillat ausser Wasser, ammoniak- und aldehydähnlich

1) Pharm. Centralh. 1894, 138. 2) Therap. Monatsh. 1894, 5.
3) Pharm. Ztg. 1894, 116.

riechende Substanzen, die Homologen des Pyrazins, und zwar in vorwiegender Menge das 2:5 Dimethylpyrazin, das Ketin. Dieses giebt bei der Reduction mittelst Natrium in alkoholischer Lösung das Dimethylpiperazin. Man kann das Dimethylpiperazin als ein Piperazin ansehen, in welchem je ein H aus zwei Methylengruppen der beiden Aethylenreste in der Stellung 2:5 durch je eine Methylgruppe ersetzt ist. Wie man das Piperazin als Diäthylendiamid betrachtet, so kann das Dimethylpiperazin als ein Dipropylendiamid angesehen werden. Gleich dem Piperazin ist auch das Dimethylpiperazin ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harnsäure, auch soll es sich durch eine grosse Indifferenz dem Organismus gegenüber auszeichnen. Es zeigt wie seine Salze ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und krystallisirt stets wasserfrei. Die in Wasser leicht lösliche Base reagirt stark alkalisch, die wässerige Lösung hat nichts laugenhaftes, ätzendes, ist schwach bitter, nicht unangenehm. Sie schmilzt bei 118° und ist sehr leicht flüchtig. In seinen Salzen spielt das Dimethylpiperazin die Rolle einer kräftigen, zweisäurigen Base; die meisten Salze zeigen indess in wässeriger Lösung saure Reaction. Das von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld als Lycetol in den Handel gebrachte weinsaure Salz erhält man leicht aus der Base und der berechneten Menge Weinsäure. Aus der wässerigen concentrirten Lösung krystallisirt es in grossen, glänzenden, sehr schön ausgebildeten Krystallen, prismatisch oder in dicken Tafeln, welche über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade verwittern, also Krystallwasser (3 Mol.) enthalten. Als Lycetol ist das Tartrat wasserfrei und bildet dann ein kleingranulirtes Pulver, das bei 243° schmilzt. Es ist leicht löslich in Wasser, wenig hygroskopisch und daher geeignet, in Pulvern dosirt verabreicht und in angebrochenen Gläsern aufbewahrt werden zu können; es besitzt einen säuerlichen Geschmack, der nach Zusatz von wenig Zucker als angenehm limonadenartig bezeichnet werden kann. Das Lycetol wird vom Organismus in seine Komponenten gespalten und bei der Wirkung spielen beide eine bestimmte Rolle. Das Dimethylpiperazin bildet mit der Harnsäure ein leicht wasserlösliches Salz, es ist also befähigt, Harnsäure in hohem Maasse in Lösung zu halten. Von der Weinsäure ist es andererseits bekannt, dass sie im Organismus zu Kohlensäure verbrennt und das Blut alkalischer macht; letzteres ist somit nach Ebstein's Theorie in erhöhtem Maasse fähig, bei Gicht Harnsäure und ihre Salze in Lösung zu halten. — H. Wittzack[1]) rühmt denn auch die gute Wirkung des Lycetols bei Gicht und stellt das Präparat wegen seiner physikalischen Eigenschaften und der diuretischen Wirkung über das Piperazin des Handels.

Zu subcutanen Injectionen soll sich das Lycetol nicht eignen[2]).

---

1) Allg. Med. Central-Ztg. 1894. No. 7.
2) Therap. Monatsh. 1894. 125.

Das *salicylsaure Salz des Dimethylpiperazins*, welches v. Oefele[1]) darstellte, krystallisirte auch gut, war aber wenig löslich in Wasser und wirkte auch wenig lösend auf Harnsäure.

Argentamin. In der Absicht, ein Antisepticum zu finden, welches Eiweiss nicht fällt, hat die chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering[2]) in Berlin versucht, nicht ätzende und nicht giftig wirkende organische Basen als Lösungsmittel für eine Reihe bekannter antiseptischer Stoffe zu verwenden. Es wurde gefunden, dass die antiseptische Kraft solcher stark alkalischer Lösungen, wie zu erwarten war, grösser ist als die einfacher wässeriger Lösungen, weil die Membranen der Mikroorganismen durch Alkalien bekanntlich quellen, beziehentlich sogar aufgelöst werden. Als organische Basen kamen zur Verwendung: Aethylendiamin und dessen Alkylderivate, ferner die aus Mono-, Di- und Epichlorhydrin und Ammoniak entstehenden Basen sowie Piperazin. Die Antiseptica, welche mit diesen organischen Basen Eiweiss nicht fällende Lösungen geben, sind 1. Phenol, Kresole, Xylenole, Thymol, Naphthole, Kreosot, Guajakol und 2. Silbersalze. — Zur Herstellung solcher Lösungen verfährt man nach patentirten Verfahren folgendermaassen: 1. Man löst 10 Th. der Aethylendiaminbase in 500 Th. Wasser und giebt 10 Th. möglichst frisch destillirten Steinkohlenkresols hinzu. Bei Verwendung von Kreosot oder Guajakol (an Stelle von Kresolen) ist zweckmässig eine grössere Menge Aethylendiaminbase anzuwenden als vorstehend angegeben ist. Solche Lösungen fällen Eiweiss nicht. 2. Zur Herstellung einer alkalischen, Eiweiss nicht fällenden Silbersalzlösung trägt man 10 Th. Silberphosphat allmälig und unter Umrühren in eine Lösung von 10 Th. Aethylendiaminbase in 100 Th. Wasser. An Stelle von Silberphosphat können auch andere Silbersalze, z. B. Nitrat, Chlorid u. s. w., sowie Silbersalze organischer Säuren Anwendung finden. — Die vorstehend erwähnte *Aethylendiamin-Silberphosphatlösung* hat den Handelsnamen Argentamin erhalten, nachdem sie von Schäffer in der Klinik von Neisser mit sehr zufriedenstellendem Ergebniss eingehenden Versuchen unterzogen worden war. Das Argentamin kann mit Wasser beliebig verdünnt werden und findet besonders bei Gonorrhöe an Stelle der seither üblichen Höllensteinlösungen mit grossem Vortheil Verwendung. Die mit organischen Basen hergestellten vorerwähnten Silberlösungen besitzen neben antiseptischer auch schleimlösende Wirkung, und ferner werden sie auch durch Kochsalz nicht gefällt, was bei der Behandlung der Gonorrhöe von Bedeutung ist.

Versuche, welche J. Schäfer[3]) über den *Desinfectionswerth des Aethylendiaminsilberphosphats und Aethylendiaminkresols* anstellte, ergaben, dass das Aethylendiaminsilberphosphat eine ausserordentlich hohe keimtötende Kraft gegenüber den verschiedensten

1) Rundschau 1894, 85. 2) Apoth. Ztg. 1894, 211.
3) Zeitschr. f. Hyg. 1894. 189.

Mikroorganismen besitzt. Es ist insbesondere dem unzweifelhaft sehr wirksamen Silbernitrat noch um ein bedeutendes überlegen. Sehr zu statten kommt hierbei der Umstand, dass dieses Silberpräparat von alkalischer Reaction ist, wobei die antibakterielle Kraft des Silbers besser zur Entfaltung gelangt, so dass die Verwerthung der neuen Präparate (E. Schering) in der Therapie besonders bei der Behandlung der Gonorrhoe sich empfehlen dürfte. — Die Prüfung des Aethylendiaminkresols stellte fest, dass der Zusatz des Aethylendiamins die bakterientötende Kraft des Kresols sehr bedeutend erhöht, gleichviel ob dieselbe in eiweissfreien oder eiweisshaltigen Flüssigkeiten bestimmt wurde. Klinische Versuche ergaben, dass dies neue, von derselben Firma eingeführte Präparat erheblich geringere Reizwirkung als andere Antiseptica zeigte und sich sehr gut eignete zu feuchten Verbänden bei verschiedenartigen Geschwüren, beim Eczem und Lupus u. s. w.

Ueber das *Lysidin*, welches als Heilmittel für gichtische Leiden empfohlen wird, berichtet A. Ladenburg[1]). Zur Darstellung destillirt man vorsichtig Aethylendiaminchlorhydrat mit etwa 2 Mol. Natriumacetat. Das Destillat, welches neben der Base, Essigsäure, Aceton und Aethylendiamin enthält, wird mit Salzsäure übersättigt, mit Thierkohle entfärbt und zur Trockne verdampft, wodurch die Essigsäure verjagt wird. Der Rückstand wird zur Trennung von Aethylendiaminchlorhydrat, welches darin fast unlöslich ist, aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Chlorhydrat des Lysidins wird durch concentr. Kalilauge zersetzt, mit Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung durch Kaliumcarbonat getrocknet, dann das Chloroform abdestillirt, die letzten Antheile abgesaugt und der Rückstand durch Pressen fest und weiss erhalten. — Das Lysidin, welches nach seiner Constitution als Methylglyoxalidin bezeichnet werden könnte, hat die empirische Formel $C_4H_8N_2$, ist eine starke einsäurige Base, schmilzt bei 105° und siedet bei 195—198°. Das Lysidin bildet gut krystallisirbare Salze, unter denen sich das harnsaure Salz durch seine ausserordentliche Leichtlöslichkeit auszeichnet, indem es bei 18° in etwa 6 Theilen Wasser löslich ist, während das harnsaure Piperazin dazu ungefähr 50 Th. bedarf. — Nach den Versuchen von Geppert hat sich das Lysidin als unschädlich erwiesen, so dass seiner therapeutischen Verwendung als Lösungsmittel für Harnsäure nichts im Wege steht.

Grawitz[2]) hat gefunden, dass das *Lysidin* bei zwei Kranken, ohne störende Nebenwirkungen zu äussern, auf acute Gichtanfälle von sehr vortheilhafter Wirkung war. Schmerzen und Schwellungen der betroffenen Gelenke gehen nach Dosen von 2 bis 5,0 gr in kohlensaurem Wasser gegeben prompt zurück. Das Lysidin ist identisch (? s. Referat über den Artikel von Vulpius) mit dem Aethylenäthenyldiamin, das zuerst A. W. v. Hofmann dargestellt,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 2952.
2) Deutsch. Med. Woch. 1894, 786.

aber nur oberflächlich untersucht hat. Ladenburg (s. oben) hat eine einfache Darstellungsweise und die harnsäurelösende Wirkung der Base gefunden. Das Lysidin ist eine sehr hygroskopische, weissröthliche, krystallinische Substanz von eigenthümlichem, an den Geruch von Mäusen erinnerndem Geschmack, der aber in wässrigen Lösungen 1 : 100 besonders dann keineswegs unangenehm empfunden werden soll, wenn die Lösung kalt, besonders auf Eis gekühlt, genommen wird.

Darstellung von Methylglyoxalidin (Lysidin) und seinen Homologen. D. R.-P. 78020 für Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Salzsaures Aethylendiamin wird im Gemisch mit Natriumacetat der Destillation unterworfen und aus dem zwischen 190 und 220° übergehenden, noch unverändertes Aethylendiamin enthaltenden Destillat das gebildete Methylglyoxalidin, z. B. mit Hülfe des salzsauren Salzes, das in Alkohol viel leichter löslich ist, als Aethylendiaminchlorhydrat abgeschieden. Die Base ist identisch mit der von A. W. v. Hofmann durch Erhitzen von Diacetylaethylendiamin dargestellten Base; sie schmilzt bei 105°, siedet bei 198° und ist in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich, in Aether fast unlöslich.

Das *Lysidin oder Methylglyoxalidin* soll bei 105° schmelzen und bei 198° sieden [1]), bei gewöhnlicher Temperatur aber einen krystallinischen weissröthlichen, sehr hygroskopischen Körper bilden. Die Höchster Farbwerke bringen das Lysidin aber nur in *50 %iger wässeriger Lösung* in den Handel, weil er in Folge seiner starken Hygroskopicität sich sehr bald im Aussehen verändern würde. G. Vulpius [2]) giebt als Anhaltspuncte für die Beurtheilung dieses Präparates folgende Beschreibung. Das *Lysidin des Handels* bildet eine schwachgelbliche Flüssigkeit, welche sich schlüpfrig anfühlt, stark schierlingartig riecht und scharf laugenhaft schmeckt. Das spec. Gew. beträgt 1,054, der Siedepunct liegt bei etwa 108°. Lysidin bläut rothes Lackmuspapier stark und ist mit Wasser und Weingeist, aber nicht mit Aether mischbar. Mit Quecksilberchloridlösung giebt das Präparat einen weissen, mit Jodlösung einen braunen Niederschlag; beide Fällungen sind in einem Ueberschusse von Lysidin löslich. Eisenchlorid ruft in Lysidin einen braunen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. 1 g Lysidin verbraucht bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator 5 cc Normalsalzsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung; bei Anwendung von Lackmustinctur als Indicator sind 5,7 cc Normalsalzsäure zur Sättigung erforderlich.

Darstellung von Aminbasen der Fettreihe. D. R.-P. 73812 für

1) Durch diese Beschreibung wird die Ansicht widerlegt, das Lysidin sei identisch mit Aethenyl-Aethylendiamin $\begin{matrix} CH_2 - N \\ CH_2 - NH \end{matrix} \rangle C . CH_3$, dessen Schmelzpunct bei 88° liegt und welches bei 221 bis 224° siedet.

2) Südd. Apoth. Ztg. 1894, 670.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Das Verfahren besteht darin, dass man die Aldehydammoniake oder Gemische von Aldehyden der Fettreihe mit Ammoniak der Reduction (z. B. mittelst Zinkstaub und Salzsäure) unterwirft. Behufs Darstellung des Methylamins nach diesem Verfahren kann das Formaldehydammoniak durch Hexamethylenamin ersetzt werden.

k. Cyanverbindungen.

G. Gregor [1]) führt des Längeren aus, dass unter allen bekannten *titrimetrischen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Cyanwasserstoffgehaltes in Bittermandelwasser* die Volhard'sche Methode die genaueste und wegen ihrer Exactheit und ihrer Schärfe allen anderen Methoden vorzuziehen sei. Auch wird dieselbe durch die Gegenwart von Alkohol nicht beeinträchtigt. Die Ausführung der Methode schreibt G. in folgender Weise vor: In einem Kolben zu 250 cc Inhalt werden 100 cc des zu prüfenden Bittermandelwassers mit 5 cc Ammoniak, 50 cc Zehntelnormalsilberlösung und der nöthigen Menge salpetrigsäurefreier Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt; dann wird der Kolben bis zur Marke mit destillirtem Wasser gefüllt. Nach kräftigem Durchschütteln und Absetzenlassen des Cyansilbers wird durch ein trocknes Faltenfilter in ein trocknes Gefäss abfiltrirt. 50 cc des Filtrates werden auf Zusatz von einigen Tropfen Ferrisulfatlösung mit Zehntelnormal-Rhodankaliumlösung zurücktitrirt. Wenn schon der erste Tropfen der Rhodanidlösung die charakteristische Rothfärbung erzeugt, so ist natürlich zu wenig Silbernitratlösung zugefügt und die Blausäure nicht vollständig ausgefällt worden. In diesem Falle muss die ganze Operation mit einer grösseren Menge Silbernitrat wiederholt werden. — Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Blausäure soll man in einer Stöpselflasche 50 cc des zu untersuchenden Wassers mit 5 cc Ammoniak und nach dem Umrühren sofort mit 25—30 cc Zehntelnormal-Silbernitratlösung, sodann nach abermaligem Umrühren mit der nöthigen Menge Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzen. Die einzelnen Operationen sind rasch hintereinander und ohne Zeitverlust auszuführen. Man soll dann zweckmässig auf 200 bis 300 cc verdünnen, den Niederschlag auf einem Filter sammeln und den Cyangehalt durch Wägung des metallischen Silbers bestimmen.

Ueber die *Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser,* welche in letzter Zeit häufig und mit verschiedenen Resultaten zum Gegenstande der Erörterung gemacht worden sind, so von Gregor, Weis, Schacherl und Denigès, äussert sich C. Glücksmann [2]) dahin, dass die Blausäurebestimmung in diesen Präparaten in thesi und in praxi

1) Zeitschr. f. anal. Ch. 1894, Heft 1.
2) Pharm. Post 1894, No. 14, 16. 17, 19, 20, 24, 35, 44, 46.

nicht zu den leichtesten quantitativen Bestimmungen gehöre und man würde daher ein ungerechtes, hartes Urtheil fällen, wollte man die mitunter diametral entgegengesetzten Ansichten, die im Laufe der Zeit über den Werth der einzelnen Methoden von Chemikern und Pharmaceuten ausgesprochen wurden, ohne Weiteres verdammen oder auf elementare Unkenntniss der Sache zurückzuführen versuchen. Die Verschiedenheit der Anschauungen über den Werth der einzelnen Blausäurebestimmungsmethoden in den genannten Präparaten geht am besten aus folgender von Glücksmann gegebenen Uebersicht hervor: So kam Pettenkofer zu dem Schlusse, dass die Liebig'sche Titrirmethode die einfachste und beste ist und verwarf die Gewichtsmethode überhaupt, während Rieckher grade der letzteren den Vorzug gab. A. Souchay und S. Feldhaus fanden bei beiden Methoden eine gute, wenn auch nicht eine glänzende Uebereinstimmung. Fr. C. Schneider äusserte sich in seinem Commentar zur VI. Ausgabe der Oesterreichischen Pharmakopöe sehr reservirt über die gewichtsanalytische Methode, liess überhaupt ihre Anwendbarkeit als eine offene Frage dahingestellt und dafür empfahl er die C. Mohr'sche Methode des französischen Codex. Aehnlicher Ansicht ist auch R. Godeffroy in seinem Compendium der Pharmacie, der von der Gewichtsanalyse direct aussagt, dass durch sie der wirkliche Gehalt an Cyanwasserstoff niemals ganz scharf bestimmt werden könne; er empfiehlt daher die titrimetrische Prüfung (C. Mohr's Verfahren). Liebig lässt die C. Mohr'sche Methode gelten, doch kann man aus seinen Beleganalysen entnehmen, dass ihr Fehlerquellen bis 10 % anhaften; Vielhaber lehrte die Anwendbarkeit der Fr. Mohr'schen Methode kennen, welche später in der Pharmacopoea Germ. Ed. II Aufnahme fand und gegenwärtig noch in der Ungarischen und Italienischen Pharmakopöe Geltung besitzt. Das neue Deutsche Arzneibuch hat indess die Mohr-Vielhaber'sche Methode aufgegeben und entschied sich für die Liebig'sche Methode; auch die Oesterreichische Militärpharmakopöe verliess die früher aufgenommene C. Mohr'sche Methode und schreibt jetzt die Liebig'sche vor. Gregor entschied sich zunächst für die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches; später bezeichnete er die inzwischen ausführlichst studirte Volhard'sche Methode für die beste (s. vorstehendes Referat). C. Weis lässt letztere für die pharmacentische Praxis nicht gelten und erhält Resultate, die ihm gestatten, die C. Mohr'sche, die Liebig'sche und die Fr. Mohr-Vielhaber'sche Methode als zulässig und anempfehlenswerth erklären zu dürfen. G. Denigès hält neuerdings allen bisher bekannten Methoden mehr oder minder grosse Fehlerquellen vor und empfiehlt eine neue, von ihm ausgearbeitete Modification des Liebig'schen Verfahrens. — Angesichts dieser Verschiedenheit der Anschauungen muss das Bestreben Glücksmann's, das wirklich beste Verfahren durch eine mit peinlichster Sorgfalt und unter gleichzeitiger Berücksichtigung aller bisher veröffentlichten Erfahrungen ausgeführte praktische Vergleichsarbeit ausfindig zu

machen, sympathisch begrüsst werden. Glücksmann giebt dem gewichtsanalytischen Verfahren den Vorzug vor dem titrimetrischen und empfiehlt speciell die Gregor'sche Methode. 50 cc Wasser werden in einem grösseren Gefässe (ca. $^1/_2$ Liter) zunächst mit 5 cc Ammoniak, nach raschem Umrühren sofort mit 25—30 cc $^1/_{10}$-Normalsilberlösung (im Ueberschusse) und nach abermaligem Umrühren mit der entsprechenden Menge verdünnter Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Die einzelnen Operationen sind möglichst rasch hintereinander, ohne jedweden Zeitverlust auszuführen. Man verdünne hierauf zweckmässig bis zu etwa $^1/_2$ Liter mit destillirtem Wasser, rühre kräftigst mit einem Glasstabe behufs besserer Abscheidung des ausgeschiedenen Cyansilbers um und lasse den Niederschlag absetzen. Nach der Dekantirung sammle man den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn bis zum Verschwinden der Silberreaction aus und bestimme den Cyangehalt durch Wägung des durch Glühen des Silbercyanids (sammt Filter) gewonnenen metallischen Silbers, dessen absolutes Gewicht in Grammen ausgedrückt nach der Multiplication mit fünf (Ag: H C N = 108 : 27 = p : x. Da 50 cc der zwanzigste Theil eines Liters ist, so hat man $‰ = \frac{27\ P}{108} . 20 = 5\ P$, wobei P das absolute Gewicht des metallischen Silbers bedeutet) direct den Promillegehalt an Blausäure anzeigt. — Was die titrimetischen Methoden anlangt, so liegt nach Glücksmann kein Grund vor, der Volhard'schen Methode in ihrer Modification von Gregor (s. oben) den Eingang in die pharmaceutische Praxis zu versagen. — Nach eingehender Erörterung aller bei der volumetrischen Bestimmung der Blausäure nach Liebig zu beobachtenden wesentlichen Umstände empfiehlt Glücksmann für die Praxis folgende Art der Ausführung dieser Methode: 50 cc des Wassers sind mit etwa 30 cc der $^1/_{10}$-Normalnatronlauge und mit etwa 100 cc destillirten Wassers zu versetzen. Sollte die Mischung nicht völlig klar sein, so ist sie mit der genügenden Menge Alkohol aufzuhellen. Nur zu der vollständig klaren Mischung ist unter beständigem Umrühren bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung $^1/_{10}$-Normalsilberlösung zufliessen zu lassen. Das Erkennen dieser Endreaction wird wesentlich erleichtert durch die Heranziehung des Klarheitstones vom reinen destillirten Wasser; ebenso erweist sich ein schwarzer Untergrund zweckdienlich. Der Promillegehalt berechnet sich unter Zugrundelegung des vorstehenden Ganges nach der Gleichung: $‰ = 0{,}108 \times c$. c bedeutet die Anzahl cc der verbrauchten $^1/_{10}$-Normalsilberlösung. Hält man die im Vorstehenden präcisirten Bedingungen strenge ein, so gestaltet sich die Liebig'sche Methode immerhin zu einer brauchbaren; in den meisten Fällen liefert sie etwas höhere Resultate als die gewichtsanalytische Bestimmung. — Den von Denigès zur Verbesserung der Liebig'schen Methode vorgeschlagenen Weg möchte Glücksmann wie folgt modificiren: 50 cc des Wassers sind mit etwa dem gleichen Volum destillirten Wassers zu verdünnen und falls die Mischung nicht völlig klar

sein sollte, mit der eben zureichenden Menge Alkohol völlig klar zu machen. Die vollständig klare Mischung, in welcher etwa 0,2 g Jodkalium aufzulösen sind, ist mit etwa 5 cc Ammonflüssigkeit rasch zu vermengen und rasch unter beständigem leichten Umrühren mit einem Glasstabe mit $^{1}/_{10}$-Normalsilberlösung bis zum Eintritt einer bleibenden gelblichen Trübung auszutitriren. Für die näheren Bedingungen der Titration und Berechnung des Promillegehalts gilt das von der Liebig'schen Methode Gesagte. Im Allgemeinen erhält man nach der Liebig-Denigès'schen Methode kleinere Resultate als nach der Liebig'schen Methode, ja man erhält oft etwas kleinere Resultate als nach dem gewichtsanalytischen Verfahren. — Auf die werthvolle Arbeit Glücksmann's, welcher eine eingehende Kritik der einzelnen Methoden und der einschlägigen Litteratur giebt, an dieser Stelle näher einzugehen, gestattet der Raum nicht; es sei daher auf die Original-Veröffentlichung nochmals hingewiesen.

E. Utescher[1]) erklärt die immer wieder aufgestellte Behauptung, *freier Benzaldehyd und freier Cyanwasserstoff* vereinigten sich in der verdünnten Lösung nicht direct, für durchaus unrichtig. Selbst in 0,1 %iger Lösung verbindet sich Cyanwasserstoff mit Benzaldehyd und zwar schneller in der wässerigspirituosen als in wässeriger Lösung. Eine Lösung von 0,1 % Cyanwasserstoff, welche 25 % officinellen Alkohol und 0,5 % Benzaldehyd enthält, ist nach 6—8 Tagen von dem officinellen Bittermandelwasser des D. A. B. III. nicht zu unterscheiden. — Diese Thatsache, dass selbst in der sehr verdünnten Lösung die directe Vereinigung von Cyanwasserstoff und Benzaldehyd stattfindet, ist, wie Utescher des Näheren ausführt, von Bedeutung: 1. für die gewichtsanalytische Bestimmung des Gesammtgehalts an Cyanwasserstoff in Bittermandelwasser; 2. für die Bestimmung des freien Cyanwasserstoffs im Bittermandelwasser; 3. für die künstliche Darstellung von Bittermandelwasser.

C. Glücksmann[2]) wendet sich gegen die Ausführungen Utescher's und beweist insbesondere durch entsprechende Versuchsreihen, dass in starker Verdünnung die Blausäure auf das Benzaldehyd minimal und äusserst langsam und nicht, wie Utescher behauptet, zunächst sehr schnell einwirkt.

Weitere Veröffentlichungen von E. Utescher[3]) und C. Glücksmann[4]) beschäftigen sich hauptsächlich mit der Frage der *Zerlegung des Benzaldehydcyanhydrins durch Alkalien.* Bezüglich der Einzelheiten der sehr interessanten Ausführungen muss auf die Originalmittheilungen verwiesen werden.

1) Pharm. Post 1894, 321. 2) ebenda 389.
3) ebenda 417, 437. 4) ebenda 573, 585.

l. Amidderivate der Kohlensäure.

Anhang: Harnuntersuchungen[1]).

Zur *Identificirung der Harnsäure* pflegte man bisher dem mikroskopischen Präparate zuerst Natronlauge hinzuzusetzen, um die Harnsäure in Lösung zu bringen, und alsdann Salzsäure oder Essigsäure, wodurch die Harnsäure in sehr charakteristischen Krystallformen ausgeschieden wird. Die Natronlauge hat aber den Nachtheil, dass das entstehende harnsaure Natrium im Ueberschuss der Natronlauge unlöslich ist. Die Harnsäurekrystalle überziehen sich daher nicht selten mit einer Kruste von harnsaurem Natrium und die Auflösung derselben erfolgt unvollständig. Dieser Uebelstand wird nach E. Salkowski[2]) durch Anwendung einer 10 %igen Piperazinlösung, wodurch die Harnsäure leicht und vollständig gelöst und auf Zusatz von Salz- oder Essigsäure charakteristisch wieder ausgeschieden wird, vermieden.

In neuerer Zeit ist von Camerer die *im Harn vorhandene Harnsäure* als a- und b-Harnsäure unterschieden worden und zwar wird die Harnsäure, welche aus dem Stickstoff berechnet ist, der in dem Silberniederschlage eines bestimmten Quantums Harn gefunden wird, als die a-Harnsäure bezeichnet, während die nach dem Silberverfahren — nach Ludwig — bestimmte Menge Harnsäure in dem gleichen Quantum Harn als die b-Harnsäure angesprochen wird. Die zwischen der stets in grösserer Menge zu findenden a-Harnsäure und der b-Harnsäure vorhandene Differenz soll dann das Gewicht der durch Silberlösung fällbaren Xanthinkörper im Harn angeben. Daraus berechnet sich die Menge der letzteren im Mittel zu 10 % der Harnsäure, während man bisher nur 2—3 % annahm. Dasselbe Mengenverhältniss — 10 % — zwischen Xanthinbasen und Harnsäure findet E. Salkowski[3]) nun auch nach einer von ihm schon vor längerer Zeit ausgearbeiteten anderen Methode. Ueber die Natur dieser Xanthinbasen ist nichts näheres bekannt, mit den genauer bekannten sollen sie nicht identisch sein.

Eine *Bestimmungsmethode für Harnsäure und Beobachtungen an Harnsäurelösungen* theilt J. Kreidl[4]) mit. In Abänderung der Huppert'schen Methode ist Verf. zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure so verfahren, dass er zur Harnsäurelösung einen mässigen Ueberschuss von Natronlauge, dann einen bedeutenden Ueberschuss (bis zur schwachen Gelbfärburg) von $^1/_{50}$-Normaljodlösung zusetzte; nach $^3/_4$ Stunden wird mit Salzsäure angesäuert und das nun freigewordene, von der Harnsäure nicht in Anspruch genommene Jod auf die übliche Art unter Zusatz von Stärkekleister als Indicator mit $^1/_{30}$-Normalthiosulfatlösung zurücktitrirt; bei längerem Stehen als $^3/_4$ Stunde wird zu viel Jod als verbraucht

---

1) Der Uebersichtlichkeit wegen an dieser Stelle im Zusammenhang mitgetheilt. 2) Arch. f. Physiol. Bd. 56. 3) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1894, No. 30. 4) ebenda 1893, 742.

gefunden. — Bei Benutzung dieser Methode zur Feststellung der Löslichkeit der Harnsäure und deren Salze im Wasser ergab sich, dass der in frischen Lösungen ermittelte Jodverbrauch mit der Dauer des Stehens der Lösungen stetig abnahm und schon nach 4 Tagen fast auf Null herunterging. Als Ursache hierfür ermittelte Verf. allmähliche Zersetzung der Harnsäure in deren Lösung durch die in der Luft befindlichen Keime; in der That konnte in steriler Atmosphäre die Harnsäure unverändert und demgemäss deren Jodverbrauch constant erhalten werden. Während beim Kochen von Harnsäurelösungen an der Luft gleichfalls Zersetzung eintrat, konnte bei gänzlichem Ausschluss z. B. in Stickstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre selbst bei tagelangem Erhitzen keine Veränderung der Harnsäure wahrgenommen werden. Auch harnsaures Kalium zersetzt sich in heisser Lösung. Schon ein ganz geringer Ueberschuss von Kali in Harnsäurelösung führt, selbst in der Kälte, eine langsame Zersetzung herbei, deren Intensität der Grösse des Kaliüberschusses etwa parallel geht. Weit rascher geht die Veränderung der Harnsäure vor sich, wenn das Alkali in der Wärme einwirkt und gleichzeitig Luft durchgeleitet wird; hier ist schon nach 14 Stunden ein Jodverbrauch nicht mehr zu constatiren. Aehnlich verhält es sich auch bei überschüssigem Natriumcarbonat.

Ueber eine von Hopkins angegebene Methode der *Bestimmung von Harnsäure im Harn* durch Fällung mit Ammoniumchlorid wurde bereits im Jahresber. 1893, 349 berichtet. Das durch Ammoniumchlorid ausgefällte Ammoniumurat erscheint zwar etwas gefärbt, beim Zersetzen desselben mit Salzsäure geht jedoch der Farbstoff in Lösung, während die Harnsäure fast weiss erscheint. Bei der spektroskopischen Untersuchung der Lösung fand Hopkins [1]) sehr häufig die Streifen des Hämatoporphyrins. Eine Correctur erachtet H. nur für geboten hinsichtlich der Mutterlauge der Harnsäure, nicht aber hinsichtlich des Waschwassers, da das Wasser beim Waschen keine merkliche Quantität Harnsäure auflöst. Versuche, in denen eine bekannte Quantität gelöst, durch Ammoniumchlorid ausgefällt, das Ammoniumurat durch Salzsäure zersetzt und die resultirende Harnsäure mit $^1/_{20}$-Normalpermanganatlösung (1 cc = 0,00375 Harnsäure) titrirt wurde, gaben sehr befriedigende Resultate. — Schliesslich beschreibt Hopkins noch ein abgekürztes Verfahren für klinische Zwecke; bei demselben werden nur 20 cc Harn angewendet, das Ammoniumurat wird auf Glaswolle gesammelt, mit Ammoniumsulfat ausgewaschen, die Glaswolle mit dem darauf befindlichen Ammoniumurat direct in einen Kolben gebracht, auf etwa 100 cc verdünnt, 20 cc conc. Schwefelsäure hinzugesetzt, mit einer Kaliumpermanganatlösung (1 cc = 0,0015 Harnsäure) titrirt.

Zur *quantitativen Bestimmung der sog. Xanthin-Körper im Harn*

1) Journ. of Pathol. and Bacteriol. 1893; durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 787.

haben Krüger und Wulff[1]) einen Beitrag veröffentlicht. Dieselben fanden, dass durch Kupfersulfat mit Natriumbisulfit aus Harn höchst wahrscheinlich nur Harnsäure und die Alloxurbasen gefällt werden. Hiermit ist eine Methode gegeben, den in Form von Alloxurbasen ausgeschiedenen Stickstoff zu bestimmen; es wird in einem Theile des Harns der N-Gehalt der Harnsäure plus Basen durch Fällen mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit, in einem zweiten Theile der Harnsäurestickstoff allein nach Salkowski-Ludwig bestimmt. Die Differenz giebt den Stickstoff der Alloxurbasen an. Zur Bestimmung der Harnsäure plus Alloxurbasen setzt man zu 100 cc eiweissfreiem Harn 10 cc Natriumbisulfitlösung (die in 100 cc 50 g Salz enthält) und 10 cc 13 %ige Kupfersulfatlösung, erhitzt zum Sieden, giebt 5 cc 10 %ige Baryumchloridlösung hinzu, lässt 2 Stunden stehen, filtrirt, wäscht und zerstört Filter sammt Niederschlag mit 15 cc conc. Schwefelsäure, 10 g Natriumsulfat und 0,5 g Kupfersulfat. Als Titrirflüssigkeit dient $^1/_{10}$-N. Oxalsäure, als Indicator Rosolsäure. Was das Verhältniss von Harnsäure-Stickstoff zu Alloxurbasen-Stickstoff betrifft, so betrug letzterer im Mittel von 19 Untersuchungen 4,53 mg, das Verhältniss von ersterem zu letzterem im Mittel 3,82 : 1. In Form von Alloxurbasen werden täglich vom Menschen ausgeschieden 0,0481 g N. Nimmt man, um hieraus die absolute Menge der Alloxurbasen des Harnes zu berechnen, dieselben als aus gleichen Theilen Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Paraxanthin, Heteroxanthin und Carnin bestehend an, welches Gemenge 36,295 % N enthält, so betrüge die absolute Menge der Alloxurbasen pro die 0,1325 g.

Zur *Bestimmung des Harnstoffs* benutzt E. Riegler[2]) das Gesammtvolumen der gleichen Vol. Kohlensäureanhydrid und Stickstoff, in welche der Harnstoff durch Millon's Reagens zerlegt wird. Ein mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen versehener Reagiercylinder von 140 mm Höhe und 20 mm Weite trägt eine mit Helm versehene Trichterröhre, sowie eine Glasröhre, durch welche er mit einem Azotometer von Knop-Wagner in Verbindung steht. Die Trichterröhre endet 15 mm unterhalb des Stopfens, die Leitungsröhre darf nur bis zu dessen unterer Fläche reichen. In den Probiercylinder wird mittelst einer Pipette genau 1 cc von der Harnstofflösung gebracht; dann wird bei entferntem Glashahn der Probiercylinder mit dem Stopfen gut verschlossen und in ein Becherglas von der Höhe des Probiercylinders, ca. 1 Liter Wasser von Zimmertemperatur fassend, gestellt. Nach 5—10 Min. wird der Wasserspiegel in den Büretten auf 0 eingestellt, der Glashahn fest eingedrückt, geschlossen und nun werden genau 2 cc + 4—5 Tropfen Millon's Reagens in die Trichterröhre eingeführt; es werden darauf einige cc Sperrflüssigkeit abgelassen, der Glashahn wird geöffnet, damit das Reagens in den Probiercylinder

1) Zeitschr. f. phys. Chem. XX, 1 u. 2.
2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 49.

fliessen kann und mit der Vorsicht geschlossen, dass 4—5 Tropfen oberhalb des Hahnes bleiben. Nachdem die erste stürmische Gasentwicklung vorüber ist, wird der Probiercylinder bis zum mehrmaligen Aufkochen der Flüssigkeit erwärmt, um eine vollständige Zerlegung des Harnstoffs herbeizuführen; nachdem die Entwickelung des Gases aufgehört hat, wird der Probiercylinder in das Becherglas mit Wasser gestellt und nach einer halben Stunde das entwickelte Gasvolumen abgelesen, sowie Temperatur und Barometerstand notirt, wobei man vor der Reduction auf 0° und 760 mm die 2 cc Millon's Reagens abziehen muss, welche durch die Trichterröhre in den Probiercylinder gelassen wurden. Aus der mitgetheilten Tabelle, enthaltend die Daten der 16 mit reinem Harnstoff ausgeführten Bestimmungen ist ersichtlich, dass im Mittel 1 g Harnstoff bei 0° und 760 mm 724 cc Kohlensäure und Stickstoff gab, während die theoretische Zahl 744 cc beträgt, die Differenz von —2,67 % kann zur Correctur benutzt werden. Um die Reduction des Gasvolumens auf 0° und 760 mm zu umgehen, kann man sich auch der Tabellen bedienen, welche das Gewicht eines cc Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen angeben. Da gleiche Vol. Kohlendioxyd und Stickstoff in dem Gasgemenge angenommen werden müssen, so ist das direct abgelesene Vol. durch 2 zu dividiren und mit dem Gewichte eines cc Stickstoff zu multipliciren; die so erhaltene Zahl, multiplicirt mit 2,142, würde die Menge Harnstoff ergeben, welche dem gefundenen Stickstoffgewichte entspricht. Nun hat Riegler aber, wie erwähnt, gefunden, dass nach dieser Bestimmungsart nicht die theoretische Menge Stickstoff, sondern eine kleinere resultirt; es muss daher der Factor 2,142 in dem Sinne abgeändert werden, dass das Deficit gedeckt wird; eine einfache Rechnung ergiebt den Factor 2,202 oder kurz 2,2, der, mit dem gefundenen Stickstoffgewichte multiplicirt, die Menge Harnstoff liefert, welche in einem cc der Lösung enthalten ist. Beispiel: Vol. bei 24° C. und 755 mm = 37,6 cc (37,6 : 2 = 18,8 cc). 1 cc N bei 24° C. und 755 mm = 0,0011115 g, folglich 18,8 × 0,0011115 = 0,020896 g. 0,020896 × 2,2 = 0,0459 g Harnstoff, welche genau der angewendeten Menge entspricht.

Fr. Voit[1]) führt aus, dass die *Schneider-Seegen'sche Stickstoffbestimmungsmethode für Harn* an Genauigkeit der Bestimmung nach Kjeldahl-Wilfarth gleichkommt, an Bequemlichkeit dieselbe aber übertrifft und obendrein in kürzerer Zeit zum Ziele führt, wenn dieselbe in folgender Weise ausgeführt würde: Der Apparat besteht aus einem langhalsigen Kolben (200 cc Inhalt) aus Kaliglas mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfen, dessen eine Oeffnung eine zweimal abgebogene, ebenfalls aus Kaliglas bestehende Glasröhre aufnimmt, welche das entweichende Ammoniak in die vorgelegte Schwefelsäure überleitet, während in der anderen Oeffnung eine am oberen Ende zugeschmolzene gerade Glasröhre

1) Chem. Ztg. 1894, 226.

steckt. Die erstere Röhre, welche so weit sein muss, dass ein Wassertropfen ihr Lumen nicht vollständig ausfüllen kann, ragt nur wenig in den Kolbenhals hinein, die letzteren dagegen bis in den ausgebauchten Theil des Kolbens. Ueber den oberen Theil der zweimal gebogenen Röhre ist ein Kautschukschlauch geschoben, welcher vom Pfropfen bis etwas über die zweite Knickung des Rohres reicht. Zur Aufnahme des Glaskolbens dient ein kupfernes Sandbad. Vor der Beschickung mit Harn wird der ganze Apparat zusammengestellt, der ausgebauchte Theil des Kolbens wird je nach der Menge des zur Analyse verwendeten Harns mit mehr oder weniger feingekörntem Natronkalk gefüllt; es muss stets so viel Natronkalk verwendet werden, dass der Harn vollständig aufgesaugt wird. Nach dem Einpipettiren des Harns wird der Pfropfen rasch und fest auf den Kolben aufgesetzt, dieser in das Sandbad gestellt und soweit Sand nachgefüllt, dass der untere kugelige Theil allseitig von Sand umgeben ist. Der aus dem Sandbade herausragende Theil des Kolbens wird von zwei Blechhülsen umgeben. Die Vorlage zur Aufnahme der Schwefelsäure bildet ein kleiner Erlenmeyer-Kolben mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfen, in dessen Bohrungen sich winklig abgebogene Glasröhren befinden; die eine Röhre, welche mit dem Gasüberleitungsrohr verbunden ist, hat an der Knickung eine kugelförmige Auftreibung und taucht in die Schwefelsäure ein, eine andere Röhre ragt nur wenig in den Kolben und mündet frei nach aussen. Ehe man das Anheizen beginnt, prüft man den Apparat auf seine Dichtigkeit. Zum Erhitzen des Sandbades dient ein Dreibrenner, welchen man die erste Viertelstunde hindurch nur mit kleiner Flamme brennen lässt. Nach Beendigung der Verbrennung wird durch den Apparat Luft gesaugt, nachdem die oberste Spitze des zugeschmolzenen Rohres abgebrochen ist. Zum Schluss empfiehlt Voit noch eine von Max Cremer angegebene Pipette, welche ein möglichst genaues Abmessen der verwendeten Flüssigkeit gestattet.

Zur *Conservirung von Harnen* für analytische Zwecke schlägt R. Huguet[1]) folgende von ihm erprobte Lösungen vor: 1. 10 g $HgCl_2$, 1 g NaCl, 100 cc H_2O. 2. 5 g HgJ_2, 10 g KJ, 100 cc H_2O. 3. 10 g $HgCy_2$, 100 cc H_2O. Von einer dieser Lösungen sollen 2 cc in eine genügend grosse Flasche gegeben werden, um den in 24 Stunden gelassenen Harn aufnehmen zu können. Dieselbe wird dem Kranken zur directen Benutzung übergeben, so dass ein Umfüllen vermieden wird. Die Menge der zugeführten fremden Stoffe soll so unbedeutend sein, dass dadurch die Analyse nicht bemerkenswerth beeinflusst wird.

Die Methoden zur *Bestimmung der Acidität des Harns* hat V. Lieblein[2]) einer Kritik unterzogen; schliesslich gelangt er zu folgendem im Auszuge wiedergegebenen Verfahren: Die Aciditätsbestimmung fällt mit der Bestimmung der Phosphorsäure im

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, 217.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. XX, 1 u. 2.

zweifach sauren Phosphat zusammen. Diese Phosphorsäure ist das wirkliche Maass für die Acidität des Harns. Man ermittelt nach Freund in einer Harnprobe zuerst die Gesammtphosphorsäure durch Titriren mit Uranlösung, fällt dann in einer anderen Probe desselben Harns die Phosphorsäure des einfach sauren Phosphats mit Chlorbaryum aus, rundet das Volumen durch Wasser ab und bestimmt in einem abgemessenen Theile des Filtrats den in Lösung gebliebenen Theil der Phosphorsäure. Bei der Fällung mit Chlorbaryum bleiben 3 % der Phosphorsäure als zweifachsaures Phosphat in Lösung und wird zugleich mit der durch das Barytsalz nicht gefällten Phosphorsäure des zweifachsauren Phosphats bestimmt. Um diese Grössen sind die rohen Zahlen falsch, und man hat der gefundenen Phosphorsäure des einfachsauren Phosphats 3 % hinzuzuzählen und diese Grösse von der gefundenen Phosphorsäure des zweifachsauren Phosphats abzuziehen. Als Ausdruck für das absolute Maass der Acidität könnte die Phosphorsäure im zweifachsauren Phosphat dienen. Da aber ein Drittel dieser an fixe Basis gebunden ist, so wäre es nach Ansicht des Verf. wohl richtiger, nur zwei Drittel dieser Phosphorsäure für die Acidität des Harns in Rechnung zu setzen.

Ueber die *Bestimmung der Alkalinität und Acidität des Urins;* von E. Freund und G. Töpfer[1]). Die Bestimmung der Acidität des Urins wird derzeit durch Natronlauge mit Hülfe eines farbempfindlichen Indicators vorgenommen, welche Methode indessen nicht genau ist, da die im Harn vorkommenden Säuren meist mit den Indicatoren alkalisch reagirende Salze bilden. Die Verfasser bemühten sich nun, Indicatoren zu ermitteln, welche diesen Uebelstand nicht zeigen und sich zugleich indifferent gegen Harnstoff, Eiweisskörper und andere die Acidität resp. Alkalinität des Urins nicht beeinflussende Körper verhalten, und glauben solche in 1 %iger Phenolphthaleïnlösung, 1 %iger Alizarinlösung (alizarinsulfosaures Natrium) und $^1/_2$ %iger Poiriersblaulösung gefunden zu haben, Alizarin für freie Säure, die anderen für freies Alkali. Titrirt wird der Harn mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge und $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure; von der Phenolphthaleïnlösung werden zu 10 cc Flüssigkeit zwei Tropfen, von der Alizarinlösung drei bis vier Tropfen zugesetzt, von der Poiriersblaulösung ca. 10 Tropfen, so dass die Flüssigkeit eine tiefblaue Färbung annimmt. Zur Darstellung der Poiriersblaulösung versetzt man eine Auflösung des Farbstoffes in Wasser (welche bei Gegenwart von freiem Alkali roth-violett ist), mit wenigen Tropfen starker Natronlauge und setzt hierauf Salzsäure zu, bis die blaue Farbe wieder eintritt. Man erhält so eine tiefblaue Flüssigkeit, die auf ein bis zwei Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Alkali scharfen Umschlag in ein reines Roth zeigte. Tritt der Umschlag nicht scharf ein, so ist es zweckmässig, einen Ueberschuss aus Alkali zuzusetzen und hierauf durch Säurezusatz zurückzutitriren.

---

1) Zeitschr. phys. Chem. XIX, Heft 1.

Um zu ermitteln, wie häufig und in wie hohem Grade *normaler und pathologischer Harn linksdrehend* ist, stellte S. Pansini[1]) 230 Einzeluntersuchungen an. Der Urin reagirte in allen Fällen sauer. Es verhielten sich von den 230 Urinproben 152 indifferent, 78 different, (44 rechts-, 34 linksdrehend). Nach Ausschluss von 35 pathologischen Proben waren von den übrigen 150 indifferent, 29 rechts-, 16 linksdrehend. Bei 18 eiweisshaltigen Proben schwankte die Drehung zwischen 0,1 und 0,6 proportional zur Menge des Eiweiss. Bei eiweissfreien Urinen schwankte die Abweichung zwischen 0,1—0,2. Im Diabetesharn schwankte sie zwischen 2,8 und 7,1 nach rechts, nach Vergährung des Zuckers betrug sie 0,0. Bei der Untersuchung rechtsdrehender Harne stellte sich heraus, dass es Fälle giebt, wo mit unseren chemischen Hülfsmitteln sich die Anwesenheit von Spuren von Zucker durch Gährung nicht nachweisen lässt, und wo eine Drehung nach rechts stattfindet, vielleicht dennoch von geringen Quantitäten Zucker, in manchen Fällen, wo wenig reducirende Substanzen vorhanden, ist die Anwesenheit anderer Stoffe möglich.

Reducirender Harn bei Enuresis. F. Rohde[2]) hat im Harn der an freiwilligem Harnabgang leidenden Kinder fast regelmässig eine reducirende Substanz gefunden, die aber nicht Zucker ist und als welche Rohde Milchsäure annimmt. Auch bei Erwachsenen, die über heftigen Harndrang klagen, hat Verfasser dieselbe Reduction beobachtet.

Die *Analysen zweier seltener Harnsteine* theilt J. Horbaczewski[3]) mit. I. Fettconcrement. 5 bohnen- bis erbsengrosse abgerundete, bröcklige, knetbare graubraune Steinchen, zum grössten Theil in Aether löslich (85 %), in Aether unlösliche organische Stoffe 11,7, Mineralstoffe 0,8, Wasser 2,5 %. Von den ätherlöslichen Stoffen waren 51,5 % freie Fettsäure (Palmitin-, Stearinsäure, wahrscheinlich auch Myristinsäure), 33,5 % Neutralfett; daneben Spuren von Cholesterin. Unter den in Aether unlöslichen organischen Stoffen fanden sich neben Blut, Eiweiss oder Mucin, auch Kalk- und Magnesiasalze. Es handelt sich also um fetthaltige Blasensteine, sog. Urostealithe. — II. Cholesterinconcrement. Ein krystallinisches Concrement von birnförmiger Gestalt und bedeutendem Gewicht (24,5 g) bestand fast vollständig (95,9 %) aus Cholesterin; daneben 0,6 % Mineralstoffe (Kalk, Phosphorsäure und Kohlensäure), 3,8 % Wasser, Spuren von Fett- und Gallensäuren.

Kohlensaurer Kalk in Harnsteinen gilt im Allgemeinen für ein seltenes Vorkommen; wie die Sammlung von Harnsteinen in der chirurgischen Klinik von Prof. Maydl in Prag zeigt, ist jedoch ein häufiges Vorkommen solcher Steine in Böhmen wahrscheinlich. O. Kukula[4]) spricht die Vermuthung aus, dass die grössere

1) Berl. klin. Wochenschr.; durch Apoth. Ztg. 1894, 961.
2) Berl. klin. Wochenschr.; durch Pharm. Centralh. 1894, 201.
3) Zeitschr. f. phys. Ch. XVIII, 335. 4) Chem. Ztg. 1894, Rep. 30

Härte des Trinkwassers in Böhmen, sowie der stärkere Genuss von gegohrenen Getränken und alkalischen Säuerlingen daran Schuld trage. Obwohl letztere als steinlösendes Mittel gelten, erscheint es Kukula nicht ausgeschlossen, dass sie das Wachsthum bereits vorhandener Steine befördern, indem sie den Harn alkalisch machen, wodurch ein Ausfallen des kohlensauren Kalks ermöglicht wird.

Beiträge zur *qualitativen Untersuchung von Harnsteinen* veröffentlichte R. Moscheles[1]). Es ist möglich, dass ein Harnstein Urate, Phosphate und Oxalate zugleich enthält. Mitunter kommen Harnsteine vor, welche aus zwei Schichten bestehen, von denen die eine heller gefärbte als Hauptbestandtheil Calciumphosphat, die andere gelblich roth gefärbte Ammoniumurat oder freie Harnsäure enthält. In letzterem Falle spaltet man den Harnstein sorgfältig und untersucht jede Schicht gesondert. Bei der qualitativen Untersuchung hat man in bekannter Weise zunächst auf Carbonate zu prüfen; ein anderer Theil wird auf dem Platinblech verascht, wobei ein grösserer Rückstand meist auf Calciumphosphat hinweist. Zur Trennung der drei Bestandtheile ist das Lösen mittels kochender Sodalösung demjenigen mittels Salzsäure vorzuziehen. Die Trennung der Harnsäure von den beiden anderen Säuren vollbringt man mit verdünnter Salzsäure. Der Nachweis der Säuren geschieht alsdann in bekannter Weise.

Ein *neues Urometer* hat Th. Lohnstein[2]) construirt. Der Apparat kann von L. Reimann in Berlin SO, Schmidstr. 52, bezogen werden.

Zur *Untersuchung des Harns auf Aceton* bemerkt E. Salkowski[3]), dass man auch aus normalem Harn wägbare Mengen Jodoform erhält, wenn man den Harn stark mit Schwefelsäure ansäuert, dann soweit als angängig destillirt und das gesammte Destillat mit Jod-Jodkaliumlösung und Natronlauge versetzt. Als Muttersubstanz des Acetons bezw. des Jodoform gebenden Körpers waren Kohlenhydrate zu vermuthen. Er zeigte, dass bei der Destillation von Zuckerlösungen, mit Schwefelsäure angesäuert, jodoformbildende Destillate erhalten wurden. Das gesammte Verhalten dieser Destillate spricht aber dafür, dass diese jodoformbildende Substanz nicht Aceton, sondern Aldehyd, vielleicht direct Acetaldehyd ist. Für den Nachweis des Acetons im Harn durch Destillation ergiebt sich als unzulässig, denselben stark anzusäuern und die Destillation weit zu treiben; denn, wie Jaksch gefunden hat, ist im Harn enthaltenes Aceton entweder präformirt oder doch in Form einer sehr leicht zersetzbaren Verbindung zugegen, da schon leichtes Ansäuern genügt, um sein Auftreten im Destillate zu bewirken.

1) Chem. Centralbl. 1894, 301.
2) Allg. med. Centralztg. 1894, 361; ausführliche Beschreibung auch in Apoth. Ztg. 1894, 544. 3) Arch. f. Physiol. Bd. 56.

C. Guldensteeden Egeling[1]) bringt für den *Nachweis von Aceton im Harn* die le Nobel'sche Modification der Legal'schen Reaction in Erinnerung. Danach setzt man statt der Kali- oder Natronlauge Ammoniak zu, wodurch bei Gegenwart von Aceton eine prächtig violettrothe Färbung entsteht, welche indessen erst allmählich auftritt und an Intensität zunimmt. Weder Acetaldehyd noch Kreatinin geben diese Farbenreaction, wohl aber die Acetessigsäure. Da aber die Acetessigsäure meistens gleichzeitig mit Aceton im Urin der Diabetiker vorkommt, und da das Aceton ein Zersetzungsproduct der Acetessigsäure ist, so hält Verfasser diesen Umstand für die Praxis nicht von Belang.

Eine Studie über die *verschiedenen Verbindungen des Chlors im Urin* verdanken wir A. Berlioz und E. Lepinois[2]). Nachdem zahlreiche Untersuchungen ergeben hatten, dass das Chlor in verschiedener Form im Magensafte sich befindet, war es interessant zu erfahren, ob ein gleiches nicht auch für den Harn nachzuweisen sei. Es zeigte sich, dass ein sehr geringer Ueberschuss von Silbernitrat unter gewöhnlichen Umständen nicht alles Chlor aus dem Harne abschied und dass Chlor sich nicht als freie Salzsäure vorfindet. Es waren also dreierlei Bestimmungen auszuführen: 1. der Gesammtmenge des Chlors in einem bestimmten Volumen Harn, 2. der nicht flüchtigen Chlorverbindungen, 3. des Chlors, welches an organische Stoffe gebunden ist (durch Differenz von 1 und 2 ermittelt). Die Bestimmungen sind in folgender Weise auszuführen: 5 cc Harn werden auf 2 Platinschalen vertheilt. In eine derselben bringt man 1 g Natriumcarbonat oder besser Kaliumnitrat (chlorfrei). Beide Schalen werden im Trockenschranke bis zur vollständigen Verdunstung des Urins auf 100° erhitzt, der Rückstand wird mit den nöthigen Versichtsmaassregeln, um eine Verflüchtigung der Chloride zu vermeiden, calcinirt, dann mit heissem Wasser und einem geringen Ueberschuss von HNO_3 aufgenommen und filtrirt. Die Lösungen sollen farblos sein. Nach Neutralisation mit Calciumcarbonat werden sie mit Hülfe einer eingestellten Silberlösung titrirt. Zahlreiche Untersuchungen ergaben, dass alle Urine organische Chlorverbindungen enthalten und zwar in wechselnden Mengen von 10—40 % des Gesammtchlors. Es ist also bei Chlorbestimmungen unumgänglich nothwendig, stets bei Gegenwart von Natriumcarbonat resp. Kaliumnitrat zu operiren, wodurch die flüchtigen organischen Chlorverbindungen zurückgehalten werden. Der Gehalt des Harns an organischen Chlorverbindungen wechselt stark, bei nüchternem Magen des Morgens am geringsten, steigt er nach der Mahlzeit, erreicht sein Maximum 4—5 Stunden nach derselben und beginnt dann wieder allmählich zu sinken. Nach den Arbeiten von Hayem und Winter zeigen diese Verbindungen des Chlors im Magensafte ein analoges Verhalten. Sollte man durch vergleichende Unter-

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894. Heft 7.
2) Journ. de pharm. et chim. 1894, 288.

suchungen der verschiedenen Chlorverbindungen des Magensaftes und des Harnes zu genügend genauen Ergebnissen gelangen, um von der Analyse des ersteren absehen zu können, so müsste solches als ein wesentlicher Fortschritt betrachtet werden, in Anbetracht der Schwierigkeiten, welche eine Beschaffung des Mageninhaltes von Kranken bietet, bei welchen eine Untersuchung desselben erforderlich ist.

Volhard und Falk hatten das Mohr'sche Verfahren der Ausfällung der *Chloride im Harn* mittelst Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator empfohlen. Im neutralen Harn ist diese Bestimmung aber nicht genau, weil auch Harnsäure, Rhodanide, Xanthinbasen u. s. w. mit niedergeschlagen werden, und Ansäuern mit Salpetersäure ist nicht möglich, weil alsdann Kaliumdichromat nicht als Indicator Verwendung finden kann, da das Silberchromat in Salpetersäure löslich ist. Freund und Toepfer[1]) säuern deshalb den Harn mit einer Lösung von 10 Th. Natriumacetat, 3 Th. Essigsäure in 87 Th. Wasser an.

Zur *Bestimmung des Chlors im Harn* werden nach Bödtker[2]) 10 cc eiweissfreien Harns in einem 100 cc fassenden Messkölbchen mit 5 cc Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) und 50 cc $^1/_{10}$-N. Silbernitratlösung versetzt. Nach Absetzen des Niederschlages wird das Kölbchen bis zur Marke mit Wasser angefüllt, mit Stopfen verschlossen und gut geschüttelt. Man filtrirt, verdünnt 20 cc des Filtrats mit 20 cc Wasser, giebt chlorfreie Magnesiamilch bis zur schwachen Färbung hinzu und dann 3 Tropfen einer kalten, gesättigten Kaliumchromatlösung. Man titrirt nun unter Schütteln mit $^1/_{10}$-N. Chlornatriumlösung bis rein gelb. Der Endreactionspunct kann durch Zurücktitriren mit $^1/_{10}$-N. Silberlösung bestätigt werden. Entsteht durch 1—2 Tropfen der Silberlösung die lachsrothe Nuance, so ist man am richtigen Puncte angelangt.

H. Sandlund[3]) hat vergleichende Untersuchungen über die Methoden zum *Nachweise des Jods im Harn* angestellt. Für den qualitativen Nachweis giebt er der Probe mit verdünnter Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, Stärkekleister und wässriger Kalium- oder Natriumnitritlösung den Vorzug, da dieselbe noch bei einem Jodgehalt von $^1/_{1000}$ % als zuverlässig befunden worden ist. Verdünnte Schwefelsäure, circa 1 : 4, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform oder verdünnter Stärkekleister sind leicht zur Hand; dazu braucht man eine wässerige Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit. Eine Verdünnung von 1 Th. Natriumnitrit in 500 Th. Wasser ist die zweckentsprechendste. 5 cc Harn, der auf 100 cc 0,001 g Jodkalium, entsprechend 0,000765 g Jod enthält, färben nach Zusatz von etwa 1 cc obiger Schwefelsäure und 1 bis 3 Tropfen Natriumnitritlösung und Umschütteln, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform deutlich rosa.

1) Monatsh. f. pract. Dermatol.; durch Pharm. Centralh. 1894, 115.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. XX. Heft 1 u. 2.
3) Arch. d. Pharm. 1894, 177.

Führt man die Probe gleichzeitig unter gleichen Bedingungen mit jodfreiem und jodhaltigem Harn aus, so kann man, wenn man nach dem Umschütteln die beiden Gläser neben einander hält, jodhaltigen Harn von jodfreiem noch bei einem Gehalt von 0,00000765 g Jod in 5 cc Harn differenciren (0,000153 auf 100). — Die für die quantitative Prüfung vorgeschlagenen Methoden entbehren nach Sandlund der Einfachheit. Er schlägt desshalb vor, die quantitative Jodbestimmung im Harn wie folgt zur Ausführung zu bringen. Entweder: 1. durch Fällen des mit Salpetersäure angesäuerten Harns mit Silbernitrat, Reduction der Silberfällung mit Zink und Salzsäure, Destillation der erzielten Lösung mit Eisenchlorid und Titriren des in Jodkaliumlösung aufgefangenen Destillates mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$-Normalnatriumthiosulfatlösung, oder 2. durch Eindampfen des Harns, nach Zusatz von Natriumcarbonat auf dem Wasserbade in einer Platinschale, Verkohlen und Veraschen des Rückstandes, schwaches Ansäuern der wässrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure und Destillation mit Eisenchlorid. Letzterer Weg führt schneller zum Ziele, wenn bei sehr geringem Jodgehalt eine grössere Menge Harn, der schlecht filtrirt, in Arbeit genommen werden muss. —

Zu I.: 25 bis 50 cc filtrirten Harns — nur wenn die qualitative Reaction eine schwächere Rothfärbung des CS_2 oder $CHCl_3$ giebt, ist, um ein sicheres Resultat zu erhalten, eine grössere Harnmenge nöthig — werden mit Salpetersäure stark angesäuert und unter Umrühren tropfenweise mit so viel Silbernitratlösung 1 : 20 versetzt, dass das Filtrat einer besonderen Probe keine Jodreaction mehr liefert. Ein kleiner Ueberschuss an Silbernitrat ist vortheilhaft. Dann wird einige Zeit, etwa eine halbe Stunde, unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade digerirt, erkalten gelassen, durch ein kleines Filter (von 6,5 cm Durchmesser) filtrirt und der Niederschlag mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Dann wird Filter mit Niederschlag in einen etwa 100 bis 200 cc fassenden Kolben oder in ein anderes passendes Gefäss gebracht und nach Zusatz von 8 cc Wasser mit 4 cc Salzsäure von 25 % HCl (spec. Gew. 1,124) und 2 g Zincum pulv. reducirt. Dabei ist der Kolben schräg zu halten, damit die aufspritzenden Flüssigkeitströpfchen aus dem Gefäss nicht entweichen können. Die Reduction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade begünstigt. Nach beendeter Reduction filtrirt man heiss durch ein Filter von ebenfalls 6,5 cm Durchmesser direct in einen passenden Destillationskolben [1]) von etwa 100 cc Inhalt und spült Reductionskolben und Filter nach und nach mit kleinen Mengen heissen Wassers nach. Lässt man nach jedesmaligem Aufgiessen die Flüssigkeit vom Filter gut ablaufen und hilft man durch leises Aufdrücken mit der Handfläche noch etwas nach, so hat man alles Zinkjodid in dem Kolben,

1) Verf. verwendet für die folgende Operation einen Bunsen'schen Braunsteinbestimmungsapparat.

sobald die Flüssigkeitsmenge in demselben 35 bis 40 cc beträgt. Hierbei scheidet sich gewöhnlich in dem Kolben etwas Zinkoxychlorid ab, was aber das Resultat nicht beeinflusst. Man fügt dann 3 bis 4 g krystallisirtes Eisenchlorid in Substanz zu, verbindet den Kolben mit einem passenden Ableitungsrohr (die aneinander stossenden Ränder des Kolbenhalses und des Ableitungsrohres sind eben geschliffen, so dass sie gut aufeinander passen), das in eine Jodkaliumlösung von etwa 1 g KJ taucht. Der auf einem Drahtnetze stehende Kolben wird nun mit der Flamme vorsichtig erhitzt. Sobald das Kochen anfängt, schäumt die Flüssigkeit und man muss gut aufpassen, damit nichts übersteigt. Auch ist das Erhitzen während der Destillation möglichst nicht zu verringern, um ein Zurücksteigen zu vermeiden. Später siedet die Flüssigkeit ruhig und kann man dieselbe sich selbst überlassen. Die Vorlage mit der Jodkaliumlösung ist gut zu kühlen. Wenn etwa 12 bis 15 cc in dem Kolben noch vorhanden sind (die Hauptmenge des Jods geht schon in den ersten Antheilen über), kann man mit der Destillation aufhören, indem man das Ableitungsrohr und den Kolben von einander trennt und dann erst die Flamme unter dem Kolben löscht. Die Destillation dauert 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde. Nach Abspülen des Ableitungsrohres titrirt man das Destillat mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkekleister als Indicator. Das Ansäuern des Harns, Fällen mit Silbernitrat und Auswaschen des Silberniederschlages führt man am besten am selben Tage aus, um die Abscheidung von Harnsäure, welche die Reduction beeinträchtigt, zu verhüten. —

Zu II. Nach der Methode II werden 25 bis 20 cc Harn oder bei geringem Jodgehalt eine grössere Menge desselben in einer Platinschale nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat — 1 g entwässertes Carbonat auf 100 cc Harn — auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dann auf der Flamme vorsichtig verkohlt. Die Kohle wird dann entweder

a) gut verascht (bleiben organische Theile in der Asche zurück, so entstehen bei der weiteren Behandlung Gase, die auf die in der Vorlage vorhandene KJ-Lösung einwirken und das Resultat erhöhen), die Asche mit wenig Wasser aufgenommen, direct in den Destillationskolben gebracht, die Schale nach und nach mit so viel Wasser gut nachgespült, dass die Flüssigkeit im Kolben 30 bis 40 cc beträgt; die Flüssigkeit dann mit verdünnter Salzsäure schwach sauer gemacht und auf dem Wasserbade zur Verjagung der Kohlensäure gelinde erwärmt; der Kolben ist dabei schräg zu halten. Nach Zusatz von 3 bis 4 g krystallisirtem Eisenchlorid in Substanz wird destillirt etc., wie unter I gesagt, oder

b) man zieht die Kohle so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt, trocknet die Kohle, brennt dieselbe in der Schale weiss, bringt nach dem Erkalten das Filtrat dazu, dampft bis zur Trockne ein, glüht

den Rückstand schwach und vorsichtig, bringt denselben nach dem Erkalten durch Nachspülen mit Wasser in den Destillationskolben und verfährt dann weiter wie nach a.

Der erste Weg dürfte der bequemere sein.

Die Ergebnisse der ausgeführten Analysen bestätigen nochmals die schon öfters ausgesprochene Ansicht, dass das Jod, gleichgültig ob es in Form eines anorganischen Salzes oder einer organischen Verbindung dem Organismus einverleibt wird, sich in dem Harn nur als anorganisches Salz ausscheidet.

Um *Jod im Harne quantitativ zu bestimmen,* verfährt man nach A. Villiers und M. Fayolle[1]) am sichersten, da es als Jodid, als Jodat wie auch in organischer Bindung vorhanden sein kann, nach folgender Methode: Man dampft 100 cc Harn unter Zusatz von 1,0 Kaliumhydroxyd ein und glüht, bis nur noch geringe Mengen Kohle sichtbar sind. Die erkaltete Masse laugt man mit Wasser aus, destillirt mit Salzsäure und Eisenchlorid und titrirt das Jod in dem Destillat mit Natriumthiosulfat.

Eine von A. Jaworowski[2]) angegebene Methode zur *Bestimmung von Jod im Harn, in Gaze oder anderen Producten* beruht auf Zersetzung der Jodverbindungen mittels Chlor, Reduction der erhaltenen Producte, Abspaltung des Jods und seiner Bestimmung. Man versetzt 100 cc Harn mit 30 cc Salzsäure und 6 g chlorsaurem Kalium und lässt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen, bringt sodann die Flüssigkeit in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben und erhitzt zwei Stunden lang, worauf sie abgekühlt und einige Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Die Flüssigkeit wird sodann mit Calciumcarbonat neutralisirt, behufs Entfernung des Schwefelwasserstoffes erhitzt und schliesslich durch ein möglichst kleines Filter filtrirt. Zu dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat wird Jodsäure im Ueberschuss hinzugefügt, worauf es mit Schwefelkohlenstoff extrahirt wird. Die erhaltenen Schwefelkohlenstoff-Auszüge werden mit soviel $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat ausgeschüttelt, dass die Flüssigkeit entfärbt werde; zum Gemisch setzt man Stärkekleister zu und titrirt mit einer $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zurück. Die Berechnung wird nach folgender Formel ausgeführt:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 127}{12000}$$

wobei x = Procentgehalt an Jod,
a = Anzahl der cc $^1/_{10}$-Normalthiosulfat,
b = Anzahl der cc $^1/_{10}$-Jodlösung bedeutet.

Behufs Jodoformbestimmung in Gaze oder Watte wird die zu untersuchende Substanz mit Aether extrahirt, der Rückstand des Auszuges mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium

---

1) Compt. rend.; durch Pharm. Ztg. 1894, No. 99.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 819.

bearbeitet, mit Wasser verdünnt und — wie oben angegeben — der Wirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Berechnet wird nach der Formel:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 25019}{22860 \cdot C}$$

(C = Gewicht des Gewebes in Gramm).

A. Jolles[1]) stellte sich die Aufgabe, die gebräuchlichsten Methoden zum *Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn* zu prüfen; es sind dies die Proben von Gmelin, Brücke, Vitali, Masset, Fleischl, Rosenbach, Dragendorff, Ultzmann, Maréchal, Smith, Gerhard, Rosin, Capranica, Huppert, Hoppe-Seyler, Hilger, Lewin, Ehrlich und die Probe, welche in Ausschüttelung des Harnes mit Chloroform und Ueberschichtung der Chloroformlösung mit Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, besteht. Von allen diesen Proben ist die empfindlichste die Huppert'sche, da sie noch einen Gehalt von 2 Vol. Proc. Galle im Harn anzeigt. Die unterste Grenze der Rosenbach'schen Reaction liegt bei 5 %, gerade diese Probe aber hat Verfasser derart umgestaltet, dass mit ihrer Hülfe noch ein Gehalt des Harnes von 0,1 % Galle nachgewiesen werden kann. In einem mit Glasstöpsel versehenen Glascylinder (ca. 25 cm Höhe und 3 cm Durchmesser) fügt man zu 50 cc Harn einige Tropfen verdünnter Salzsäure (10 %), Chlorbaryum im Ueberschuss und 5 cc reines Chloroform und schüttelt die Lösung mehrere Minuten kräftig durch. Alsdann lässt man den Cylinder etwa 10 Min. stehen, wobei sich das Chloroform und der Niederschlag zu Boden setzen. Nun pipettirt man das Chloroform und den Niederschlag in ein Reagensglas ab und bringt letzteres in ein Wasserbad, welches auf 80° erhitzt wird. Bei dieser Temperatur ist in 5—10 Minuten das gesammte Chloroform verdampft. Hierauf lässt man das Reagensglas für einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich der Niederschlag am Boden des Gefässes zusammenballt und sich von der überstehenden Flüssigkeit derart trennt, dass letztere leicht abgegossen werden kann. Lässt man nun längs der Glaswandung 3 Tropfen einer conc. Salpetersäure, welcher rauchende Salpetersäure (etwa $1/3$) zugesetzt wurde, herunterfliessen, dann entstehen sofort oder nach einer Minute am Boden die für Gallenfarbstoff charakteristischen Farbenringe, so dass selbst bei 0,2 % Galle der charakteristische grüne und blaue Ring noch deutlich zu sehen ist. Bei Anwendung von 100 cc Harn kann noch bei 0,1 % Galle mit Sicherheit der Gallenfarbstoffgehalt constatirt werden.

Zum *Nachweis von Antipyrin neben Gallenfarbstoffen im Harne* lieferte Süss[2]) folgenden Beitrag. Ein achtjähriger Knabe hatte innerhalb mehrerer Wochen gegen Keuchhusten mehrmals am Tage 0,07 g Antipyrin genommen. Im Verlaufe dieser Zeit färbte

1) Zeitschr. phys. Chemie Heft 5 u. 6, 1894; ausführliches Referat in Pharm. Centralh. 1894, 189 u. 307. 2) Pharm. Centralh. 1894, 741.

sich der Urin des kleinen Patienten immer dunkler und schäumte stark, obgleich allgemeine Symptome von Gelbsucht (Icterus) nicht wahrzunehmen waren. Die Prüfung des Harnes auf Gallenfarbstoffe ergab nun aber deren entschiedenes Vorhandensein, was dem behandelnden Arzte nicht recht einleuchten wollte, weil ihm die Symptome für Icterus fehlten. Um nun zu sehen, ob Antipyrin auf die Gmelin'sche Reaction von Einfluss sei, nahm Süss Abends vor dem Schlafengehen 1,0 g Antipyrin und prüfte am nächsten Morgen den gelassenen Urin mittelst der Schichtprobe nach Gmelin. Die Reaction verlief in diesem Falle aber ganz anders und war, ausser einem schwachgrünlichen Ringe von Nitrosoantipyrin, von farbigen Zonen nichts zu sehen. Auf Antipyrin wurde dann weiter mit Eisenchlorid reagirt. Einige Tropfen desselben erzeugten zunächst eine weissröthliche Trübung, ein erneuter Zusatz von Eisenchlorid liess den Urin blutroth gefärbt und klar erscheinen, und ganz ebenso verhielt sich der Harn des eingangs erwähnten Patienten. Der Zweifel des Arztes an der gleichzeitigen Gegenwart von Gallenfarbstoffen war also behoben, und thatsächlich erkrankte kurz darauf der Knabe an ausgeprägter Gelbsucht. Schweissinger führte ebenfalls früher schon den Nachweis der Antipyrin-Secernirung in dem Harn und constatirte auch, conform mit dem Verfasser, dass ca. 24 Stunden nach der Darreichung das Antipyrin aus dem Harne verschwindet.

A. Garrod[1]) weist darauf hin, dass die directe *spectroskopische Untersuchung auch solcher Harne,* welche ziemlich reich an *Hämatoporphyrin* sind, bekanntlich nicht immer das vollständige Spectrum des Hämatoporphyrins ergiebt, dasselbe vielmehr oft durch die Gegenwart anderer Farbstoffe undeutlich gemacht wird, so dass von den Absorptionsstreifen des Hämatoporphyrins mitunter nur 2 deutlich zu sehen sind. In einem Fall fand G. den für das Hämatoporphyrin in alkalischer Lösung charakteristischen Streifen im Roth, wie früher auch schon Salkowski. — Durch Behandeln von Hämoglobin mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Chloroform und Wasser, Verdunsten der Chloroformlösung und Auflösen des Rückstandes in Alkohol erhielt G. eine neutrale Hämatoporphyrinlösung mit 5 Absorptionsstreifen. Bei Zusatz dieser Lösung zu Harn oder umgekehrt von nur wenig Harn zu dieser Lösung änderte sich dieses Spectrum in dasjenige des alkalischen Hämatoporphyrins in Uebereinstimmung mit den Angaben von Salkowski, und zwar auch dann noch, wenn die Acidität des Harns durch Hinzufügen von primärem Kaliumphosphat erheblich gesteigert wurde. — Aus hämatoporphyrinhaltigen Harnen ging, wie Verfasser in Uebereinstimmung mit Riva und Zoja fand, beim Schütteln mit Amylalkohol neben Urobilin (und häufig Uroërythrin) reichlich Hämatoporphyrin in den Amylalkohol über; Zusatz einiger Tropfen Essigsäure be-

1) Journ. of Physiol. 1893, No. 1, 2 durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 748.

fördert den Uebergang ausserordentlich. Der Auszug zeigte das vierstreifige Spectrum des Hämatoporphyrins, welches sich auf Zusatz von ein wenig Salzsäure in das des neutralen umwandelte. In einigen Fällen zeigte aber der Amylalkohol ein fünfstreifiges Spectrum, und in diesem ergab sich dasselbe auch bei der directen spectroskopischen Untersuchung des Harns selbst. — Weiterhin weist Verfasser auf das Vorkommen eines Chromogens des Hämatoporphyrins im Harn hin, auf den seltenen Gehalt des Harnsediments an Hämatoporphyrin, sowie einer Vorstufe desselben. Für den Nachweis des Hämatoporphyrins zieht Verfasser bei sehr kleinen Mengen jetzt vor, den Phosphatniederschlag nicht zu waschen, sondern direct mit angesäuertem Alkohol zu behandeln.

Zum *Nachweis von Albumosen im Harn* bedient sich H. Hildebrandt[1]) der Sulfosalicylsäure, des bekannten Eiweissreagens. Die Albumosen werden aus dem Harn mit Hülfe von Ammoniumsulfat ausgeschieden, der entstandene feinflockige Niederschlag abfiltrirt, mit gesättigter Ammonsulfatlösung gewaschen, der Filterrückstand gelöst und das klare Filtrat zu Reactionen benutzt, d. h. die Opalescenz wird mit der in Kontrollflüssigkeiten von bekantem Albumosegehalte verglichen.

Zum *Nachweis des Peptons im Harn* giebt E. Salkowski[2]) folgendes Verfahren an: 50 cc Harn werden mit 5 cc Salzsäure angesäuert, mit Phosphorwolframsäure gefällt und erwärmt, worauf sich der Niederschlag harzartig zusammenzieht. Man dekantirt, spült die harzige Masse zweimal mit dest. Wasser ab, übergiesst sie mit 8 cc Wasser und 0,5 cc Natronlauge (von ca. 1,16 spec. Gew.), wobei sich der Niederschlag löst, erwärmt die blaue Lösung bis zum Eintritt einer schmutzig grauen Trübung, kühlt sie in einem Reagensglase ab und setzt unter Umschütteln tropfenweise 1—2 %ige Kupfersulfatlösung hinzu. Bei Gegenwart von Pepton färbt sich die Flüssigkeit lebhaft roth, welche Färbung beim Filtriren noch deutlicher hervortritt. Die Operation ist in ca. 5 Min. ausgeführt; es lassen sich mit ihr noch 0,015 % Pepton im Harn nachweisen. Der ganze Versuch nimmt nicht mehr als 5 Minuten in Anspruch; auch ist bei der Geringfügigkeit der zur Untersuchung erforderlichen Harnmenge ein Einfluss von Mucin oder Nucleoalbumin auf die Reaction weit weniger zu befürchten als bei der Hofmeister'schen Methode. Stark mucinhaltige und eiweisshaltige Harne müssten natürlich vor der Fällung in der üblichen Weise bearbeitet werden. An Feinheit steht das Verfahren des Verfassers dem ursprünglich Hofmeisterschen kaum oder nur sehr wenig nach. Bei einem Gehalt des Harns von 0,2 g Pepton im Liter fällt die Reaction immer stark, bei 0,15 noch deutlich aus. Hofmeister giebt für seine Methode an, dass sich mittelst ihrer noch 0,1 in 1 Liter Harn nachweisen lasse.

---

1) D. Medicinalztg. 1894, No. 16. 2) Centralbl. für die medic. Wsch. 1894, No. 7.

Bei *Nachprüfung der Eiweissbestimmungsmethoden* fand A. Heinebuch[1]), dass die Kochprobe mit Salpetersäure und die Prüfung mit Essigsäure und Sublimat nur bis 0,01 % Eiweissgehalt anzeigen. Empfindlicher wurde die Bernsteinsäure-Rhodankaliumprobe gefunden, welche noch 0,007 % anzeigt. Am schärfsten erwiesen sich bei den von Ollendorff angestellten Versuchen die Proben mit Essigsäure-Ferrocyankalium und mit Essigsäure-Rhodankalium, welche beide noch 0,006 % Eiweiss erkennen lassen. Unter letzteren hat die Probe mit Essigsäure und Rhodankalium noch den Vortheil, dass eine wasserhelle klare Flüssigkeit zur Anwendung kommt, und dass daher minimale Trübungen, welche im Harn entstehen, weniger leicht übersehen werden können, als wenn zu gefärbtem Harn die gelbe Ferrocyankaliumlösung hinzugefügt wird.

Die sicherste und verhältnissmässig einfachste *Bestimmung des Eiweisses im Harn* ist nach B. Kohlmann[2]) die durch Wägung des durch Erhitzen coagulirten Eiweisses. 100 cc Urin werden im Becherglase zum Sieden erhitzt, nach völligem Erkalten und Absetzen auf ein (vorher bei 100° getrocknetes und dann gewogenes) Filter gebracht, auf demselben mit Wasser gut ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr giebt, dann mit Alkohol und Aether nachgewaschen und hierauf das Filter nebst Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen; man erhält aus der Gewichtsdifferenz den Eiweissgehalt des Urins direct in Procenten.

Ueber das *Spiegler'sche Reagens auf Eiweiss im Harn* veröffentlichte G. Rafaël in der Riforma medica[3]) das Ergebniss seiner Versuche, welche zu folgenden Schlüssen führten: 1. Das Reagens (Hydrarg. bichlor. 8, Acid. tartar. 4, Sacchar. 20, Aq. dest. 200[4]) vermag Eiweiss nur bei Gegenwart von Harn anzuzeigen. 2. Bedingt wird diese Eigenschaft des Harns durch die in ihm enthaltenen Chloride, so dass also in einem, wie dies in anormalen Fällen vorkommt, chlorfreien Harn die Reaction (Entstehen eines weissen Niederschlages aus essigsaurer Lösung) bei der gewöhnlichen Art der Ausführung auch bei Anwesenheit von Eiweiss nicht eintritt. 3. Die Empfindlichkeit der Reaction ist von der Menge der im Harn enthaltenen Chloride abhängig. Verfasser empfiehlt deshalb bei Ausführung der Untersuchung den Harn nicht mit Essigsäure, sondern mit Salzsäure anzusäuern.

Zum *Nachweis von Eiweiss im Harn mittelst Spiegler'schen Eiweissreagens* bemerkt Spiegler[5]), dass bei den allerdings seltenen, sehr stark verdünnten Harnen vom spec. Gew. 1,005 die Empfindlichkeit dieser Reaction herabgesetzt ist. Dieser Uebel stand lässt sich aber sehr leicht beheben, indem man dem Harn

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 140. 2) Apoth. Ztg. 1894, 350.
3) Durch Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Vereins 1894, 180.
4) Spiegler hat nachträglich den Zucker durch Glycerin ersetzt (s. Jahresber. 1893, 346). 5) Wien. med. Bl. 1894, 553.

vor Anstellung der Reaction Kochsalzlösung zusetzt. Wie sich Spiegler durch Versuche überzeugte, übt das Kochsalz keinen lösenden Einfluss auf das Quecksilberalbuminat aus, was Gordon Sharp vermuthet hatte. Die Empfindlichkeit der Reaction (1 zu 350000) lässt sich durch Einengen des Harns noch leicht bis 1:1000000 steigern.

Zum *Nachweis von Eiweiss im Harn* füllt man nach A. Tschappe[1]) ein 1/2 Zoll weites und 8 Zoll langes Probirglas beinahe voll mit sehr klarem Harn und erwärmt nur die oberen 2 Zoll der Flüssigkeit. Dieses Erhitzen wird aber keineswegs bis zur Selbsttrübung fortgesetzt, vielmehr lässt man, bevor Gerinnung erfolgt, einen Tropfen Salpetersäure durchfallen, welcher auf seinem Durchgange durch die erhitzte Partie eine weissliche Trübung verursacht, welche sich in kurzer Zeit über die ganze erhitzte Flüssigkeitsschicht erstreckt, aber die unten nicht erhitzte Flüssigkeitssäule nicht afficirt. Der Contrast ist vorzüglich im Vergleich der oberen, wenn auch nur äusserst wenig getrübten Schicht mit der unteren klar gebliebenen, und bringt noch die geringsten Spuren von Eiweiss zur Ansicht, während die Art und Weise der Erzeugung dieser Trübung durch Einfallen der Salpetersäure die Gewissheit giebt, dass die Trübung nur durch Eiweiss hervorgerufen sein kann, indem eine solche von Erdphosphaten auf gleiche Weise zum Verschwinden gebracht worden wäre.

Chapelle[2]) empfiehlt als ein wirksames Mittel zur *Bestimmung des Eiweissgehaltes im Harn,* denselben mit Essigsäure und Magnesiumsulfat zu versetzen. Tritt hiernach eine Trübung ein, so kann dieselbe, wie man bisher glaubte, nur durch Eiweiss bedingt sein. Verfasser konnte nachweisen, dass dieses nicht ganz richtig ist und dass gewisse Harne, welche durch die Hitze nicht getrübt werden, nach der Hinzufügung von Essigsäure und Magnesiumsulfat doch Eiweiss enthielten. Erwärmte man dieselben und setzte Essigsäure hinzu, so gaben diese Harne eine Fällung. Durch das Tanret'sche Reagens, das Esbach'sche Reagens, saures phosphorwolframsaures Natrium, Ferrocyankalium und Essigsäure konnten gleichfalls bei diesen Harnen Niederschläge erzeugt werden. Es ergiebt sich hieraus, dass die Frage der An- und Abwesenheit irgend eines Eiweissstoffes im Harn zu der schwierigsten und erst nach langer Untersuchung gefundenen gehört. Nichtsdestoweniger besitzt sie eine grosse Wichtigkeit, da eine Reihe von Albumen enthaltenden Harnen, je nach der Art des Eiweissstoffes, welchen sie enthalten, eine verschiedene Toxicität besitzt.

Guérin[3]) bedient sich zum *Nachweis von Eiweiss im Harn* einer 10%igen Chromsäurelösung, von welcher man zu 5 bis 6 cc vorher filtrirten Harns Tropfen für Tropfen hinzufügt. Das

---

1) Durch Deutsch. Med.-Ztg. 1894, 71. 2) Jour. de Pharm. et de Chim. 1893, durch Allgem. Med. Central-Ztg. 1894, 233. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893. 27. Dec.

unmittelbare Auftreten eines weissen flockigen Niederschlages beweist die Anwesenheit von Eiweiss. Um sich über die Anwesenheit dieses Stoffes zu vergewissern, genügt es, die Probe zu erhitzen und zu sehen, ob die Trübung bleibt. Peptone, Propeptone (Hemialbumosen), Albumosen sowie eine grosse Anzahl von Alkaloïden werden gleichfalls mehr oder weniger durch das Reagens gefällt, indessen verschwinden alle diese Niederschläge in der Hitze, nur das Eiweiss bleibt in der Wärme unlöslich. Opalescirende Trübung, welche durch Anwesenheit von Harnsäure, wie sie nach dem Gebrauch von Copaivabalsam, Terpentin, Kreosot, Cubeben etc. ausgeschieden werden, können gleichfalls zu Täuschungen Veranlassung geben; sie verschwinden nicht durch Wärme, dagegen durch Hinzufügung von concentrirtem Alkohol, welches das Eiweissgerinnsel nicht zum Verschwinden bringt[1]). Diese Reaction ist sehr empfindlich; man kann durch dieselbe 2 mg Eiweiss in 100 cc Harn nachweisen.

A. Grutterink[2]) hat zur Prüfung der *Brauchbarkeit der Esbach'schen Eiweissbestimmungsmethode* eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen in demselben Harn das Eiweiss einmal nach dem Esbach'schen Verfahren und ausserdem gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Das Ergebniss dieser vergleichenden Versuche war, dass nach dem Esbach'schen Verfahren zwar zuweilen richtige Resultate erzielt wurden, dass aber auch ganz erhebliche Abweichungen beobachtet wurden. Er hält daher das Esbach'sche Verfahren für quantitative Bestimmungen nicht für brauchbar, und spricht ihm auch den Vorzug ab, der ihm von Neubauer und Vogel belassen war, dass man bei Innehaltung der gleichen Temperatur und der übrigen Arbeitsregeln erfahren könne, ob der Eiweissgehalt eines Harns zu- oder abgenommen hat.

Eine Nebeneinanderstellung der durch *Wägung und durch Esbach's volumetrische Methode* erhaltenen Resultate durch O. Rössler[3]) lässt Differenzen bis zu 0,33 % erkennen, also Abweichungen von bis zur Hälfte des durch Wägung ermittelten Eiweissgehaltes. In wie weit die zu verzeichnenden Fehler nur auf die volumetrische Modification des Pikrinsäureverfahrens zu schieben sind oder in wie weit sie der Pikrinsäurefällung überhaupt zugeschrieben werden müssen, für welche Esbach bekanntlich auch ein gewichtsanalytisches Verfahren angab, ist nicht untersucht worden.

In allen den Fällen, wo es nicht darauf ankommt, eine besondere präcise *quantitative Eiweissbestimmung* vorzunehmen, möchte O. Rössler[4]) deswegen eine volumetrische Methode vorschlagen, die zwar keine quantitative Eiweissbestimmungen liefert, wie das

---

1) Carl Alexander hat festgestellt (s. Repertor. d. Pharm. 1893, 68), dass durch HNO_3 gefälltes Acidalbumin im Harn unter gewissen Verhältnissen ganz klar löslich ist. 2) Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie u. s. w. 1894. Märzheft. 3) Apoth. Ztg. 1894, 293. 4) Centralbl. f. d. Krankh. d. Harn- und Sexualorgane V. Heft 6.

Esbach'sche Verfahren, wohl aber schnelle, ziemlich genaue und vergleichbare Resultate giebt. In einen Reagircylinder füllt man etwa 5 cc verdünnte Essigsäure und giebt 2—3 Tropfen Ferrocyankalilösung (1 : 10) zu. Vermittelst eines Trichters schichtet man darüber durch vorsichtige Filtration den zu untersuchenden eiweisshaltigen Harn. Es entsteht hierbei bekanntlich eine weisse Zone einer Eiweissverbindung, die desto schneller und stärker entsteht, je mehr Eiweiss im Urin vorhanden ist. Die Höhe dieser Zone, die für den gleichen Urin stets in der gleichen Zeit (nach 10—30 Minuten) vermittelst eines Zirkels abgenommen und auf eine gerade Linie aufgetragen werden kann, steht in directem Verhältniss zum jeweiligen Eiweissgehalt des Harns.

Bei der *Eiweissprobe mit Essigsäure und Ferrocyankalium* entsteht sehr häufig im angesäuerten Harn auf Zusatz der ersten Tropfen Ferrocyankalium mit oder ohne Eiweisstrübung eine intensive Gelbfärbung, deren Ursache J. P. Karplus[1]) zu ergründen suchte. Er stellte zunächst fest, dass diese Reaction nicht eintritt bei unmittelbar nach der Entleerung untersuchtem Harn. Sodann bewies er durch andere Proben, dass die Reaction der von Schäffer für Nitrite angegebenen entspricht und auf Ferrocyankaliumbildung durch Nitrite zurückzuführen ist. Bei der Prüfung ikterischer Harne konnte dann festgestellt werden, dass das Grünwerden auf Säurezusatz nicht nur auf Bilirubin, sondern auch auf Nitriten beruhen kann, deren Vorhandensein ausgeschlossen werden muss, wenn man aus der Grünfärbung auf Gallenfarbstoffgehalt schliessen will. Die Fähigkeit, Nitrate zu Nitriten im Harn zu reduciren, kommt auch vielen Bakterien zu, es finden die Nitrite sich deshalb besonders in zersetzten Harnen.

Bizzari[2]) empfiehlt eine neue sehr empfindliche und zuverlässige *Reaction auf Zucker im Harn;* dieselbe beruht auf der reducirenden Wirkung der Glykose auf Metallsalze. Verf. tränkt schmale Streifen eines reinweissen Schafwollgewebes mit einer 10 %igen wässerigen Lösung von Zinnchlorid und trocknet dieselben bei mässiger Wärme. Lässt man auf einen so präparirten Streifen einige Tropfen diabetischen Harns fallen und trocknet hierauf bei gelinder Wärme oder auch über directem Feuer, so wird das Gewebe an der Stelle der Tropfen markant dunkelgefärbt erscheinen. Aus dem Grade der Färbung kann man mit ziemlicher Genauigkeit auch quantitativ auf den Zuckergehalt schliessen, namentlich, wenn man sich vorher ein für alle Male mit einer titrirten Glykoselösung 1 : 100 und 0,5 : 100 gefärbte Streifen vorbereitet hat, durch Vergleich mit diesen.

Nach Quirini[3]) ist das *Hoppe-Seyler'sche Reagens* dasjenige, welches bei der *Untersuchung des Harns auf Zucker* weder durch die normalen noch durch die etwa anwesenden anormalen Be-

---

1) Durch Apoth. Ztg. 1894, 398. 2) Gazzetta del Farmacista 1894, No. 1 durch Pharm. Post 1894, 35. 3) Pharm. Post 1894, 54.

standtheile des Harns, noch durch dessen Zersetzungsproducte beeinflusst wird. Das Reagens besteht aus der kurzweg „Propiolsäure“ genannten Orthonitrophenylpropiolsäure, welche als 0,5 %ige Lösung in der officinellen Natronlauge zur Anwendung gelangt. Lässt man zu 5 cc dieses Reagens 10 Tropfen des zu untersuchenden Harns fallen und kocht 1/2 Minute lang, so wird die Flüssigkeit schon bei einem Zuckergehalte von 0,1 % dunkelblau, während normaler Harn unter denselben Umständen höchstens grün gefärbt wird. Die Reaction beruht auf der Reduction der Säure in der Siedehitze zu Indigo bei Gegenwart von Zucker.

Die *Nylander'sche Wismuthprobe zum Nachweis geringer Zuckermengen im Harn* zeigt bekanntlich bei 10 Min. langem Kochen noch 0,025 % Zucker an, durch Graufärbung des Erdphosphatniederschlages. Cautelen sind: Einhaltung des Verhältnisses zwischen Harn und Nylander'scher Lösung 10 : 1, Abwesenheit grösserer Mengen von Ammoniumcarbonat, von Eiweiss, Rheum, Senna, Salol, Antipyrin, Terpentinöl und noch anderen Arzneikörpern, welche in Form von Glykuronsäureverbindungen ausgeschieden werden. Bei zahlreichen Harnuntersuchungen hatte G. Buchner[1]) oft Gelegenheit, Harne zu beobachten, welche etwas vermehrte reducirende Substanzen enthielten, auch beim Kochen mit Nylander'scher Lösung nach dem Absetzen einen dunkelgrauen Phosphatniederschlag gaben, sich dennoch aber mit der so empfindlichen Phenylhydrazinprobe als zuckerfrei erwiesen. Beim Erwärmen mit Kalilauge lieferten diese Harne einen schwarz oder dunkelgrau gefärbten Erdphosphatniederschlag. Es musste hier also ein Körper vorhanden sein, welcher durch Kalilauge schwarz gefärbt und von den Erdphosphaten niedergerissen wurde, und welcher bei der Nylander'schen Probe Zucker vortäuschte. Dieser Körper ist nach Buchner's Ansicht das Uroërythrin, ein die Rothfärbung des Uratsediments bedingender, durch Alkalien schwarz werdender Farbstoff, welcher sich im Harn bei Fieber, Rheumatismus, Leberleiden, Diarrhöen etc. findet. Es ergiebt sich hieraus, dass man beim Erkalten eines dunkelgrau gefärbten Phosphatniederschlages nur dann auf die Gegenwart kleiner Zuckermengen schliessen darf, wenn eine Probe Harn mit Kalilauge erwärmt, einen weissen Erdphosphatniederschlag liefert.

Zum *Nachweis des Zuckers im Harn mittelst alkalischer Wismuthlösung* (Böttger) macht Daiber in dem Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte[2]) darauf aufmerksam, dass die Anwesenheit von Indican im Harn störend wirkt, da dasselbe die Wismuthlösung ebenfalls kräftig reducirt. Daiber bemerkt noch dazu, dass man entweder falls ein Polarisator nicht zur Verfügung steht, die Gährungsprobe nicht unterlassen oder direct den Nachweis des Indicans versuchen sollte. Eine weitere Störung bewirkt ein-

1) Münch. Med. Wochenschr. 1894. No. 49.
2) Durch Pharm. Centralh. 1894, 54.

genommenes Chloralhydrat; hier kann der Arzt Aufschluss geben, ob dieses Mittel gebraucht wurde oder nicht.

A. Heinebuch[1]) beschäftigte sich mit der Frage, welches von den bekannten Reagentien das geeignetste sei, um *geringe Zuckermengen im Harn* mit Sicherheit nachzuweisen. Er fand, dass bei nicht stark sedimentirenden Harnen 0,05 % Traubenzucker sowohl mit Fehling'scher Lösung, wie mit alkalischer Wismuthlösung und mit Phenylhydrazin nachzuweisen seien. Bei geringeren Mengen lässt zuerst die Fehling'sche Lösung wegen event. Anwesenheit anderer reducirender Substanzen im Stich. Auch kann bei geringem Zuckergehalt die Reaction mit Fehling-scher Lösung ausbleiben, wenn reichlich Ammonsalze vorhanden sind. Alkalische Wismuthlösung zeigt noch einen Zuckergehalt von 0,03 % mit Sicherheit an; bei weniger als 0,025 % lässt hingegen auch dieses Reagens im Stich. Bei beiden muss vorher etwa vorhandenes Eiweiss entfernt werden, weil bei Fehling'scher Lösung durch die Anwesenheit von Eiweiss die Ausscheidung des Kupferoxyduls beeinträchtigt, bei alkalischer Wismuthlösung aber durch Bildung von Schwefelwismuth Täuschungen hervorgerufen werden können. Schärfer als beide genannten Reagentien erwies sich die Phenylhydrazinprobe, bestehend in der Bildung des durch Schwerlöslichkeit und charakteristische Krystallbildung ausgezeichneten Phenylglykosazons. Mit 500facher Vergrösserung unter dem Mikroskop hat Verf. die charakteristischen gelben nadelförmigen, oft büschelförmig vereinigten Krystalle noch nachgewiesen, wenn sie aus einem Harn mit nur 0,01 % Traubenzuckergehalt abgeschieden waren. Die Sicherheit der polarimetrischen Zuckerbestimmungsmethode stellte der Vortragende im Eindecimeterrohr bis herab zu 0,05 % Zucker fest, so dass dieser bei grösseren Mengen so bequemen Methode bei geringerem Zuckergehalt kein Werth beizulegen sein würde.

Göldner[1]) bemerkt, dass er die Ansicht, Thierkohle halte beim *Entfärben zuckerhaltigen Harnes* Zucker zurück, für irrig erklären müsse. Allerdings liesse sich in der Kohle Zucker nachweisen, aber nur so viel, als durch den aufgesogenen Harn hineingebracht sei, genau wie man in einem reinen Filter, durch welchen man zuckerhaltigen Harn giesst, auch Zucker nachweisen könne. Das Entfärben mit Bleiessig halte er aber gerade nicht für zweckmässig, da der Harn sich, selbst bei schnellem Einfüllen in die Beobachtungsröhre meist etwas trübt, was die Beobachtung ungemein stört. Auch Eschbaum[1]) hat bei sehr zahlreichen Harnuntersuchungen nie wahrgenommen, dass die Thierkohle beachtenswerthe Zuckermengen zurückhält. Gleichwohl hält derselbe die Fällung mit Bleiessig für sehr zweckmässig, weil dadurch nicht allein eine gute Entfärbung erzielt wird, sondern auch andere Stoffe, welche störend sein könnten, wie z. B. kleine Mengen Eiweiss, niedergeschlagen werden. Im Uebrigen sei zur

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 140.

Polarisation eines wirklich diabetischen Harnes, der stets ganz hell sei, eine Entfärbung überflüssig. Zum qualitativen Nachweis von Zucker im Harn hält Eschbaum die Gährungsprobe, namentlich in der Hand des weniger Geübten, für sehr zweckmässig; für quantitative Bestimmungen sei dieselbe allerdings ganz unbrauchbar. Endlich bemerkt noch Beer[1]), dass er die Phenylhydrazinprobe für leicht ausführbar und besser als die Gährungsprobe halte, auch sei dieselbe schnell ausführbar, während letztere 15—20 Stunden erfordere. Die Zuckerbestimmung im Einhorn-schen Saccharimeter habe ihm bei einem grösseren Zuckergehalte des Harns stets gute Resultate gegeben, bei weniger als 0,5 % Zucker sei dieselbe aber unbrauchbar.

Kleine Mengen von Traubenzucker lassen sich mit Fehling-scher Lösung erfahrungsgemäss in Harnen mit hohem Gehalt an Salzen schwer nachweisen, weil die nach Zufügung von alkalischer Kupferlösung sich ausscheidenden Salze (z. B. harnsaures Kupfer, Phosphate etc.) die ziegelrothe Färbung des entstandenen Kupferoxyduls entweder verdecken oder zu Fällungen Anlass geben, bei denen man oft zweifelhaft ist, ob dieselben durch Traubenzucker hervorgerufen sind. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes bringt Focke[2]) folgendes bewährte Verfahren in Erinnerung: 10 g Harn werden mit 5 g Kupfersulfatlösung (1 + 9) aufgekocht, nach völligem Erkalten filtrirt und dem Filtrat 2 g Natriumcarbonatlösung (1 + 9) zugesetzt. Nach kräftigem Durchschütteln lässt man den Niederschlag absetzen und filtrirt abermals[3]). Den so gereinigten Harn setzt man tropfenweise zu der erhitzten, mit gleichen Theilen Wasser verdünnten Fehling-schen Lösung und kocht auf, wobei, wenn Traubenzucker anwesend ist, stets die charakteristische lehmgelbe bis ziegelrothe Abscheidung von körnigem Kupferoxydul in wenigen Secunden erfolgt.

H. Král[4]) theilt zur *Untersuchung des Harns auf Zucker mittels Fehling'scher Lösung* mit, dass er die Proben von dem Gemisch aus Harn und Fehling'scher Lösung nach dem Kochen über Kieselguhr, wovon man eine kleine Probe auf das Filterchen giebt und anfeuchtet, filtrirt und so ganz farblose Filtrate erhält, da jede Spur von ausgeschiedenem Kupfer von dem Kieselguhr zurückgehalten wird, was man oftmals mit einem dreifachen Filter von starkem Papier nicht erreichen kann.

Diabetischen Harn, wenn derselbe bei etwa vorkommender Bacteriurie trübe und nicht zu dunkel ist, filtrire man über Kieselguhr.

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 140. 2) Apoth. Ztg. 1894, 559.

3) Das Ausfällen mit Natriumcarbonat und Abfiltriren des ausgeschiedenen basischen Kupfercarbonats kann man sich ersparen, indem man einfach noch etwas alkalische Seignettesalzlösung und dann erst Fehling'sche Lösung zusetzt. Red. der Pharm. Centralh.

4) Pharm. Centralh. 1894, 411.

Man erhält stets sehr blanke Filtrate, welche sich zum Polarisiren sehr gut eignen, während ein bacterienreicher Harn selbst durch das beste Filtrirpapier nie ganz rein wird, was auch der Fall ist, wenn der Harn schon in Zersetzung begriffen ist, ehe derselbe zur Untersuchung kommt.

Als *beste Methode der Zuckerbestimmung im Harn* hat sich B. Kohlmann[1]) die nach Soxhlet modificirte Fehling'sche herausgestellt. Die Ausführung geschieht folgendermaassen: Vorräthige Lösungen: 346 g Tartar. natron und 100 g Natr. hydric. fus. in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt giebt Lösung I. 69,278 g Kupfersulfat in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt giebt Lösung II. Man bringt in ein Kölbchen von etwa 100 cc Inhalt 10 cc der Lösung I, dann ebensoviel von der Lösung II, erhitzt auf dem Sandbade zum Kochen und lässt nun aus einer Bürette den Harn tropfenweise so lange einlaufen, bis die Flüssigkeit dem Anscheine nach nicht mehr blau oder grün gefärbt ist, und kocht dann noch 2 Minuten auf; vorher hatte man eine Anzahl kleiner Filterchen von etwa 3 cm Durchmesser, ebensoviel Probircylinder und die Lösung von Ferrocyankalium sowie die Essigsäure zurechtgestellt; man filtrirt dann von der eben abgekochten Flüssigkeit etwa $^1/_2$—1 cc durch eines der (vorher genässten) Filter ab, setzt zu dem Filtrate ein wenig Essigsäure, dann 1—2 Tropfen der Ferrocyankaliumlösung und beobachtet die Farbe des Filtrats; ist dieselbe röthlich geworden, so muss man das Kölbchen von Neuem aufs Feuer bringen, 1 cc Harn zufliessen lassen, wieder zwei Minuten kochen, abfiltriren und auf Kupfer prüfen und dies so oft wiederholen, bis das Filtrat nicht mehr roth gefärbt wird. Das auf diese Weise erhaltene Resultat ist natürlich nur ein vorläufiges, weil durch die wiederholten Filtrationen ein Theil der Harnkupferlösung verloren gegangen ist. Man wiederholt daher die Operation mit der kleinen Abänderung, dass man die gleiche Menge Harn, welche man in der Vorprüfung verbraucht hat, gleich von vornherein zufliessen lässt und bei jeder weiteren Probe nicht wie früher 1 cc, sondern nur 0,5 cc Harn auf einmal zusetzt; sollte man bei diesem zweiten Versuche durch die Abfiltration noch zuviel Verlust haben, so wird noch ein dritter Kontrollversuch nothwendig. Aus der Anzahl der verbrauchten cc Harn (U) ist die Berechnung des Zuckers ganz einfach; letztere beträgt in Procenten $\frac{9,5}{U}$. Beispiel. Hatte man bis zum Eintritte der Endreaction 12,5 cc Harn verbraucht, so enthält derselbe $\frac{9,5}{12,5} = 0,766$ % Zucker. Bei diesem Verfahren ist nur folgendes zu berücksichtigen: 1. Wenn der Harn mehr als $^1/_2$ oder höchstens 1 % Zucker enthält (was man ja bei der Vorprüfung findet), so ist er zu den weiteren Prüfungen mit der ent-

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 350.

sprechenden Menge Wasser zu verdünnen. 2. Wenn der Harn neben Zucker auch noch Eiweiss enthält, so ist letzteres vor der Zuckerbestimmung, durch Aufkochen, Filtriren und Wasserzusatz bis zur Herstellung des früheren Volumens zu entfernen.

Bei der *Reaction auf Traubenzucker im Harn mittelst Fehling'scher Lösung* wirkt Chrysophansäure (vorhanden nach dem Gebrauch von Rhabarber) störend, weil dieselbe eine dem Kupferoxydul ähnliche Fällung hervorruft, die leicht zu Irrthümern Anlass geben kann. Es wird in dem Falle die bekannte Reinigung des Harns mittelst Bleisubacetat empfohlen [1]).

Zum *Nachweis von Traubenzucker im Harn* empfiehlt A. Jaworowski [2]) folgendes Verfahren: 3 cc Harn werden mit 0,3 g Jodsäure und 0,6 g geschmolzenem Natriumhydrat versetzt, die Mischung etwa eine Minute lang gekocht, unter einem Wasserstrahl abgekühlt und mit 4 Tropfen Ammoniak versetzt. Es werden nun in das schief gehaltene Reagensglas tropfenweise 15—20 Tropfen officineller verdünnter Salzsäure gegossen, das Gläschen aufrecht gestellt und leise gerührt; an der Berührungsstelle der alkalischen und der sauren Schichten bildet sich ein Ring, dessen Farbe von der Menge des Zuckers abhängt. Bei unbedeutendem Glykosegehalt besitzt der Ring eine bräunliche Farbe, dunkler als die untere Harnschicht; von letzterer wird er durch eine farblose, hell-himbeerfarbige oder schmutzig-hell-himbeerfarbige Schicht getrennt. Charakteristisch ist der bräunliche (gelbbraune, dunkelbraune) Ring, welcher, wenngleich sehr schmal, dem Auge nicht entgehen kann. Bei sehr kleinen Zuckermengen verschwindet der Ring nach etwa einer Minute, erscheint jedoch wieder nach leisem Berühren des Reagensglases; bei grösserer Zuckermenge ist der Ring breiter. — Wird statt Ammoniak Amylumkleister genommen, so färbt sich die Mischung nach Zusatz der Säure dunkelblau. Die Farbe verschwindet bei einem Ueberschuss des Alkali oder der Säure. Obgleich normaler Harn dieselbe Reaction zeigt, ist der Verf. der Ansicht, dass letztere zum Nachweis des Traubenzuckers auf colorimetrischem Wege sich verwerthen lassen wird.

Ueber den *gegenwärtigen Stand der Zuckerbestimmung im Harn* berichtete A. Jolles [3]) auf der 66. Vers. Deutscher Naturforscher und Aerzte.

Lactopheninharn. Nach dem Gebrauch von Lactophenin nimmt der Harn auf Zusatz von Eisenchlorid eine allmählich eintretende, nach längerem Stehen dunkler werdende Rothbraunfärbung an. Die Anwesenheit von Phenetidin im Harn nach dem Gebrauch von Lactophenin lässt sich in folgender, auch für den nach Gebrauch von Phenacetin gelassenen Harn brauchbaren Weise nachweisen: Man führt das Phenetidin in die Diazoverbindung über, welche mit Naphthol oder Phenol purpurrothe beziehentlich gelbe

1) Bollet. chim.-farmac. 1894, 609. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 487. 3) Pharm. Ztg. 1894, 665.

Farbenreactionen giebt. Setzt man dem Harn 2 Tropfen Salzsäure und 2 Tropfen einer 1 %ig. Natriumnitritlösung hinzu, so tritt auf Zusatz einer alkalischen wässerigen α-Naphtollösung und nach weiterem Zusatze von etwas Natronlauge eine prachtvolle Rothfärbung auf. Die schön ziegelrothe, durchsichtige Färbung der Flüssigkeit schlägt auf Zusatz von Salzsäure in Violett um. — Kocht man Lactopheninharn einige Zeit mit 1/4 seines Volumens concentrirter Salzsäure und fügt nach dem Erkalten der Probe einige Cubikcentimeter 3 %iger Carbollösung, sowie einige Tropfen Chromsäurelösung hinzu, so tritt nach einigem Stehen eine Rothfärbung ein, die auf Zusatz von Ammoniak in eine blaugrüne Farbe umschlägt; nach einiger Zeit ist der Farbenton mehr grün [1]).

Im Harn nach Trional-Gebrauch ist nach E. Schulze [2]) ebenso wie nach Sulfonal-Gebrauch Hämatoporphyrin enthalten; also ist beim Eingeben von Trional dieselbe Vorsicht zu beachten wie beim Gebrauch von Sulfonal. Der Harn der Kranken zeigte nach Trional-Gebrauch eine blutrothe Farbe, nahm auf Zusatz von Salzsäure eine violette Nüance an, wurde auf Zusatz von Ammoniak gelbroth, hinterliess bis zur Sirupconsistenz eingedampft und mit Alkohol und Aether versetzt einen tief dunkelrothen Rückstand (soll wohl heissen: gab einen Niederschlag. Ref.). Mit Bleiacetat- oder alkalischer Baryumchloridlösung gab er einen chokoladenfarbenen Niederschlag; wurde dieser zuerst mit dest. Wasser und darauf einmal mit absol. Alkohol gewaschen, dann auf dem Wasserbade mit etwa 10 cc Alkohol und 8 Tropfen Salzsäure gelinde erwärmt, so erhielt man nach dem Filtriren ein dunkelrothes Filtrat, welches das Spectrum des Hämatoporphyrins zeigte.

Ueber die *Darstellung von Toxinen aus dem Harn bei acuten Infectionskrankheiten* berichtet Alb. Albu [3]). Verf. hat bei seinen Untersuchungen eine Modification des Stas-Otto'schen Verfahrens (Apoth. Ztg. 1893, 627) benutzt und von 23 Versuchen bei 13 ein positives Resultat erhalten und zwar Scharlach in allen 4 Fällen, ebenso Masern in beiden Fällen, Pneumonie in 3 von 4 Fällen, Erysipelas in 2 von 4, Diphtherie in 1 von 2, Phthisis in 1 von 2 Fällen. Keinen oder einen nicht krystallinischen Rückstand hinterliess das ätherische Extract der Harne von puerperaler Sepsis, zweier Typhusfälle und zweier normaler Harne. Die Ursache des negativen Ausfalls der Untersuchung in einigen der gleichartigen Harne vermag Verf. nicht anzugeben. In den positiven Fällen war der krystallinische Niederschlag zumeist ein chemisch reiner Körper oder durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten. Bezüglich der physikalischen und chemischen Eigenschaften der krystallinischen Substanzen kann Albu im Grossen und Ganzen die Angaben von Griffiths und Luff bestätigen. Indessen stimmten seine aus Masern-, Scharlach-Harn u. s. w. erhaltenen Alkaloïde mit den von G. und L. aus entsprechenden Harnen ge-

1) Therap. Monatsh. 1894, 443. 2) D. med. Wschr. 1894, No. 7.
3) Berl. Klin. Wochenschr. 1894, 8.

fundenen in jenen Eigenschaften durchaus nicht immer überein, z. B. zeigten sie Abweichungen in dem Verhalten zu den verschiedenen Alkaloïdreagentien, ja sogar Albu's Scharlachptomaïne stimmten unter einander in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften nicht überein, ebensowenig auch die Pneumonieptomaïne und dergl. Aus den vom Verf. mitgetheilten Beispielen erhellt, dass eine bestimmte Charakteristik der aus den verschiedenen Harnen gewonnenen Substanzen sich nicht geben lässt. Die Unterschiede selbst unter Substanzen einer und derselben Herkunft lassen der von den französischen Autoren ausgesprochenen Erwartung, sie zur differentiellen Diagnose der Krankheiten zu verwerthen, einstweilen noch als eine ebenso grosse Illusion erscheinen als die Hoffnung Luff's, durch chemische Gegenmittel diese Substanzen im Körper unschädlich machen zu können. Es ist einstweilen nicht bewiesen, dass diese aus den Harnen dargestellten Substanzen, wie Griffiths annimmt, specifische Krankheitsproducte sind; vielmehr ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, dass diese Substanzen vielleicht nur Producte des im Fieber gesteigerten Stoffwechsels im Gesammtorganismus sind. — In Stuhlgängen und Erbrochenem sowie im Harn an Cholera Erkrankter hat Abbu stets einen mehr oder minder reichlichen, aber niemals einen krystallinischen Niederschlag erhalten, auch nicht einen solchen, welcher sich in krystallinische Form bringen liess.

Auch C. A. Ewald und J. Jacobson [1]) haben bei einer schweren chronischen Organerkrankung aus dem Harn mittels der Brieger'schen Methode eigenartige in Pikrat- und Platinverbindungen krystallisirende Körper dargestellt, welche sie jedoch nur unter allem Vorbehalt als ptomaïnartig bezeichnen; Thierexperimente, welche auf die Giftigkeit dieser Körper hätten ein Licht werfen können, sind wegen zu geringen Materials bisher nicht ausgeführt.

m. Kohlehydrate.

Zur *fabrikmässigen Darstellung reiner Lävulose,* welche als „Zucker für Diabetiker" Anwendung findet, arbeitet die chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin im Allgemeinen nach dem im Jahresber. 1893, 369 angegebenen Verfahren. Nach einem patentirten Verfahren wird der Lävulosekalk durch Kohlensäure unter Druck und Abkühlung mit Eiswasser zerlegt, wobei man sehr leicht concentrirte Lävuloselösungen erzielt. Diese werden mit einer organischen Säure, Phosphorsäure oder Borsäure schwach angesäuert und im Vacuum eingedampft. Durch den Säurezusatz wird eine Gelbfärbung des Productes vermieden [2]).

Lävuglykosan. So wie aus dem Coniferin und Salicin durch Spaltung ausser Glykose der Coniferylalkohol resp. das Saligenin

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1894, 25.
2) Chem. Ztg. durch Pharm. Centralh. 1894, 687.

entstehen, wird durch Einwirkung von Säuren oder Emulsin auf Piceïn neben Glykose der Alkohol „Piceol" erhalten. Wird dagegen Barytwasser bei 100° auf Piceïn einwirken gelassen, so konnte von Tanret[1]) ein neues Anhydrid der Glykose, das Glykosan erhalten werden, das nicht identisch ist mit dem durch Erhitzen der Glykose auf 170° entstehenden rechtsdrehenden Glykosan, und deshalb Lävuglykosan genannt worden ist.

Verschiedene *natürliche Zuckerarten* wurden von E. Schunck und L. Marchlewski[2]) näher untersucht. *Datiscinzucker*, durch Spaltung des Datiscins mit Schwefelsäure erhalten, bildet durchsichtige, im Capillarrohre bei 91° schmelzende Krystalle der Formel $C_6H_{14}O_6$. — *Lupininzucker*, durch Spaltung des Lupinins mit Schwefelsäure dargestellt, hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ und ist identisch mit d-Glykose, desgleichen *Aesculinzucker* und *Arbutinzucker*. — *Phloridzinzucker* wurde von Stas für Traubenzucker gehalten, von Hesse dagegen für eine neue Zuckerart erklärt. Verfasser stellten ihn dar durch Spaltung von Phloridzin mit verdünnter Schwefelsäure und konnten seine Identität mit d-Glykose feststellen. — Auch den *Safranzucker*, sowie den *Picrocrocinzucker*, den Zucker des Bitterstoffs des Safrans, des von Kayser entdeckten Picrocrocins, fanden die Verfasser identisch mit d-Glykose.

Paramannan, ein neues Kohlehydrat aus den Früchten von Coffea arabica, bildet nach E. Gilson[3]) ein leichtes, weisses Pulver, äusserlich einem feinen Mehle sehr ähnlich. Unter dem Mikroskope bildet es kleine Sphaerokrystalle, gewöhnlich zu mehreren vereinigt. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Schweizer's Flüssigkeit und in concentrirter Schwefelsäure. Durch anhaltendes Kochen kann er auch in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden. Durch Hydratisirung nach der Methode von Flechsig wird das Paramannan in Mannose übergeführt. Der Elementaranalyse nach entspricht das Kohlehydrat der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ resp. einem Mehrfachen derselben.

Auch E. Schulze[4]) berichtet über die *Kohlehydrate der Kaffeebohnen.* Die Ergebnisse der in dieser Hinsicht von Reiss und Ewell ausgeführten Untersuchungen veranlassten den Verfasser, die Kohlehydrate der Kaffeebohnen noch einmal zu untersuchen. Die zur Untersuchung verwendeten Java-Bohnen enthielten neben Rohrzucker und einem anderen, nicht näher untersuchten löslichen Kohlehydrat ein Pentosan, ein Galactan und ein Mannan; und zwar fanden sich die drei letzten Substanzen in dem in Wasser unlöslichen Theil der Kaffeebohnen vor. Das in Mannose überführbare Kohlehydrat (Mannan), welches sich in den Kaffeebohnen vorfindet, wird nicht nur von stark verdünnten, heissen Mineralsäuren nur langsam angegriffen, sondern

1) Journ. d. Pharm. v. Els.-Lothr. 1894, No. 8. 2) Liebig's Annal. 278, 349. 3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1894, 26.
4) Chem. Ztg. 1893, 1263.

widersteht auch dem F. Schulze'schen Reagens und dem von Hoffmeister bei der Cellulosebestimmung verwendeten Gemische von Salzsäure und Kaliumchlorat. Es löst sich dagegen in Kupferoxydammoniak und in einem Gemisch von conc. Salzsäure und Chlorzink. Da es in allen diesen Puncten mit der Cellulose übereinstimmt, so bezeichnet es der Verfasser als Mannose-Cellulose. Es ist dies derselbe Köper, den Gilson Paramannan nennt.

Muthmaassliche Verwandlung von Pilzzucker in Stärke auf anorganischem Wege. F. Musset [1]) hat in einem durch Auskochen von 1000,0 trockener Champignons mit Wasser, Eindampfen auf 750,0, Versetzen mit 250,0 Kochsalz und Filtration bereiteten Champignonextract nach dessen Verbrauch am Boden der Flasche einen starken Absatz beobachtet, welcher sich bei näherer Prüfung als Stärke erwiesen haben soll. Dieselbe verkleisterte mit kochendem Wasser, bläute sich auf Zusatz von Jod und soll unter dem Mikroskop die Form von Getreidestärke gezeigt haben.

Winterstein's [2]) erneuerte Untersuchung hat ergeben, dass die *Trehalose* (Mykose) in einigen Puncten der Maltose gleicht. Sie hat dasselbe Molekulargewicht wie diese und giebt bei der Inversion ebenfalls nur Traubenzucker. Sie unterscheidet sich aber von der Maltose dadurch, dass sie die Fehling'sche Lösung nicht direct reducirt und beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Osazon liefert. Dieser Unterschied beruht auf einer Verschiedenheit der Constitution, wahrscheinlich derart, dass bei der Bildung der Trehalose aus zwei Dextrose-Molekülen die beiden Aldehydgruppen durch Anhydridbildung verändert sind, während in der Maltose eine Aldehydgruppe erhalten geblieben ist.

Ueber eine neue Pentose, die *Prunose,* aus Pflaumengummi dargestellt, berichtet Garros [3]). Die Prunose schmilzt im wasserfreien Zustande bei 151—152°. Während die Arabinose aus absolutem oder wasserhaltigem Alkohol immer wasserfrei auskrystallisirt, kann die Prunose nur aus absolutem Alkohol und im Vacuum wasserfrei erhalten werden. Sie unterscheidet sich von den bekannten Zuckerarten durch die Löslichkeit, das Drehungsvermögen u. s. w. und soll noch näher untersucht werden.

Das *Inulin von Atractylis* ist, wie C. Tanret [4]) nachweist, identisch mit dem Inulin aus Dahliaknollen, Alantwurzeln und Topinambur.

Bei der *Einwirkung kaustischer Alkalien auf Cellulose* entsteht eine gequollene, durchscheinende Masse, welche durch mehrstündige Maceration mit Schwefelkohlenstoff unter weiterem Aufquellen in eine in Wasser lösliche, äusserst schleimige Masse, das *Viscoïd,* umgewandelt wird. Das Verfahren ist Cross, Bevan & Beadle

---

1) Pharm. Centralh. 1893, No. 50. 2) Zeitschr. f. phys. Ch. 1894, 70. 3) Chem. Ztg. 1894, 1094. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, XXVIII.

in London patentirt. Lässt man Viscoïd auf einer horizontalen Glasplatte eintrocknen, so bleibt eine durchsichtige Haut von Cellulose zurück, welche durch Auswaschen mit Wasser oder Säure von den Salzen befreit und dann von der Unterlage abgelöst werden kann. Auf ähnliche Weise kann man Drahtgeflechte, Gewebe, Papier mit Cellulose überziehen [1]).

C. Scheibler und K. Mittelmeier [2]) veröffentlichen Studien über die Stärke. Ihre Ansichten über die *Constitution der Stärke und der Dextrine* leiten die Verfasser von der Annahme ab, dass zwischen den niederen besser gekannten Zuckerarten, wie Rohrzucker, Maltose, Melitriose und den höheren, darunter die Stärke und die Dextrine, ein prinzipieller Unterschied nicht besteht, dass die höheren von den niederen nur durch eine verschiedene Anzahl von Glykosegruppen sich unterscheiden, im Wesentlichen aber dieselbe Constitution besitzen und dasselbe Verhalten zeigen. Die Formel des Rohrzuckers ist $C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_{11}O_5$, dementsprechend für Stärke $C_6H_{11}O_5 . O \ldots . C_6H_{11}O_5$, wobei die Puncte die (unbekannte Zahl) Glykosegruppen andeuten, welche das Molekül der Stärke noch enthält. Die Stärke steht dem Rohrzucker zur Seite, denn wie dieser, wird sie durch Erhitzen mit Kalilauge nicht gelb gefärbt, sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, nach dem Erhitzen mit Säuren dagegen reduciren beide die Kupferlösung und bilden Glykosen. — Analog stehen die Dextrine der Maltose zur Seite. Dieselben besitzen alle qualitativen Eigenschaften der Maltose, insbesondere die Verbindungsfähigkeit mit Phenylhydrazin.

Bezüglich der *Hydrolyse der Stärke* durch Diastase kommt Lintner [3]) auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultate, dass der Abbau stufenweise erfolgt zu: I. Amylodextrin, in kaltem Wasser wenig löslich, von der Zusammensetzung: $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$; es wird durch Jod blau gefärbt und wirkt auf Fehling's Lösung nicht ein. II. Erythrodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} + H_2O$; dasselbe ist in Wasser leicht löslich, färbt sich mit Jod braun und reducirt schwach. Ebenso wie Amylodextrin konnte es krystallisirt nicht erhalten werden. III. Achroodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 + H_2O$, in Wasser leicht lösliche Sphärokrystalle; es wirkt ungefähr ein Zehntel so stark reducirend wie Maltose. IV. Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. V. Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Die Hydrolyse der einzelnen Stärkemoleküle erfolgt mit verschiedener Geschwindigkeit, so dass Maltose und Dextrine neben einander auftreten.

Nach F. W. Küster [4]) ist die *blaue Jodstärke* keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jod in Stärke. Die in Wasser *„gelöste" Stärke* ist eine äusserst feine Emulsion von durch Wasseraufnahme verflüssigter Stärke in Wasser.

Milchzucker. Vor Kurzem schon stellte Kinzel die vom

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 54. 2) Ber. d. d. ch. Ges. 1893, 26. 3) Chem. Centralbl. 1894, II, 426. 4) Tagbl. d. Naturf.-Vers. 1894, 161.

D. A.-B. vorgeschriebene *Prüfung des Milchzuckers* als nicht ausreichend hin und befürwortete die Aufnahme einer Prüfung auf Kalk und Schwefelsäure (Pharm. Ztg. 1894, No. 19). O. Braithwaite[1]) findet die Prüfungsvorschriften des D. A.-B., ebenso wie diejenigen der Britischen und der United States-Pharmakopöe, auch in anderer Hinsicht nicht ausreichend. Er fand, dass ein den Anforderungen sämmtlicher drei Arzneigesetzbücher genügender Milchzucker frische Milch coagulirte, wenn er mit dieser bis nahe zum Siedepunct erhitzt wurde. Bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Milchzuckerproben zeigte sich dann, dass beim Erhitzen von je 1,0 g der Proben mit 10 cc frischer Milch unter zwölf Proben nicht weniger als vier beim Erhitzen Coagulation des Caseïns bewirkten. Eine weitere Untersuchung ergab, dass bei diesen vier Proben der Aschegehalt ein ausserordentlich hoher war. In drei Fällen bestand die Asche fast gänzlich aus Magnesia und im vierten enthielt sie zugleich Kalk. Dies lässt keinen Zweifel darüber, dass in diesen Fällen Magnesia oder Magnesiumcarbonat bezw. Kalk während des Fabricationsprocesses zur Neutralisirung der Säure in den Molken während der Krystallisation zugesetzt worden war, und zwar mit dem Erfolge, dass gleichzeitig mit dem Milchzucker Magnesiumlactat auskrystallisirte. Da bekanntlich eine Anzahl von Metallsalzen, darunter die Magnesiumsalze, Milch coaguliren, stellte Braithwaite neutrales Magnesiumlactat dar und fand, dass ein ganz kleiner Zusatz desselben zu frischer Milch die Coagulation des Caseïns in gleicher Weise bewirkt, und dass Milchzucker, welcher eine Coagulation vorher nicht bewirkte, auf Zusatz von 5 % Magnesiumlactat hierzu veranlasst wurde. Es erscheint daher wünschenswerth, dass unter die von den Pharmakopöen vorzuschreibenden Prüfungen für Milchzucker eine solche auf Aschengehalt aufgenommen und die Bestimmung getroffen werde, dass dieser nicht mehr als 0,25 % betragen dürfe.

A. Conrady[2]) empfiehlt die Resorcin-Salzsäureprobe zum *Nachweis von Rohrzucker im Milchzucker* und schlägt vor zu verlangen: Wird 1,0 Milchzucker in 10 cc Wasser gelöst, so darf die Lösung auf Zusatz von 0,1 Resorcin und 1 cc Salzsäure nach 5 Minuten langem Kochen nicht geröthet werden. — Wie Rohrzucker verhalten sich auch Fruchtzucker und Glykose, auch deren Lösungen nehmen mit Resorcin-Salzsäure Rothfärbung an; es lässt sich daher dieses Verhalten zum qualitativen Nachweis von Harnzucker verwenden.

Die bei der *Zersetzung der Glykose durch alkalische Kupferoxydlösung sich abspielenden chemischen Vorgänge* hat F. Gaud[3]) studirt.

Zur *Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung* hatte Holdefleiss vorgeschlagen, den Kupferoxydulniederschlag auf

---

1) Pharm. Journ. Tr. 1894, 1242. 2) Apoth. Ztg. 1894, 984.
3) Compt. rend. 1894, 604; Referat in Apoth. Ztg. 1894, 964.

einem Filter zu sammeln, mit Salpetersäure zu oxydiren und das entstehende Kupferoxyd zu wägen. Hiergegen hatte Soxhlet eingewendet, dass das bei der Behandlung des Kupferoxyduls mit Salpetersäure entstehende basische Kupfersulfat sich theilweise verflüchtige und dass von dem Filter eine gewisse Menge Kupfer aus der Lösung zurückgehalten werde. E. Nihoul [1]), der sich neuerdings mit dieser Frage befasste, stellte fest, dass das Kupfernitrat nicht flüchtig ist, sondern beim Glühen die berechnete Menge Kupfer hinterlässt. Nihoul filtrirt zur Begleichung des zweiten von Soxhlet gemachten Einwurfes den Kupferoxydulniederschlag durch ein doppeltes Filter ab, und lässt das Filtrat nochmals durch ein doppeltes Filter fliessen. Beide Doppelfilter werden gut ausgewaschen und mit Salpetersäure oxydirt; da das letzte Doppelfilter dieselbe Menge Kupfer zurückhält wie das erste, so hat man nur die Asche des zweiten Doppelfilters abzuziehen und erhält die Menge Kupferoxyd, die dem vorhandenen Zucker entpricht. Durch Multiplication mit 0,889 ergiebt sich die entsprechende Menge Kupferoxydul und somit aus Allihn's Tabelle der zugehörige Zuckergehalt. Die Ergebnisse dieses Verfahrens waren gut. Anstatt das Kupferoxydul zu oxydiren, kann man dasselbe auch auf gewogenem Doppelfilter sammeln, trocknen und wägen. Hierbei wird dasselbe nicht oxydirt; dagegen hält es 0,3 bis 0,4 % organische Stoffe zurück, die in Abzug zu bringen sind.

Ueber Nachweis und Bestimmung des Traubenzuckers siehe auch unter Harn.

Zur *gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung mittelst Fehling'scher Lösung* beschreibt A. Prager [2]) eine Methode, durch welche die Fehler, welche bei der Veraschung des auf einem Filter gesammelten Kupferoxydulniederschlages entstehen, beseitigt werden sollen. Den Grund, wesshalb man selbst nach wiederholtem Abdampfen des Kupferoxyds mit Salpetersäure schliesslich doch zu niedrige Resultate erhält, fand Prager in der Bildung kleiner Klümpchen von Kupferoxyd beim Glühen, welche reducirtes Kupfer im Innern hartnäckig einschliessen und es Oxydationsmitteln unzugänglich machen. Die Bildung solcher Klümpchen soll auf folgende Weise verhindert werden: Der nach genauer Einhaltung der Kochdauer gewonnene Niederschlag von Kupferoxydul wird auf einem Doppelfilter gesammelt, Filter nebst Niederschlag nach Auswaschen gut getrocknet, was in einer Viertelstunde geschehen kann, der Niederschlag möglichst vollständig auf ein fehlerfreies Glanzpapier geklopft, und das Filter allein im Platintiegel verascht. Die Asche lässt sich durch einen gut ausgeglühten Platindraht in ein feines Pulver zerdrücken, worauf nach dem Erkalten des Tiegels das Kupferoxydul von dem Glanzpapier in bekannter Weise in den Tiegel gebracht wird.

1) Chem. Ztg. 1893, 500.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 520.

Mit ganz kleiner Flamme wird nun der Tiegelinhalt unter stetem Rühren mit einem geglühten Platindraht erhitzt, wobei sich das Kupferoxydul in ein ganz feines Pulver von Kupferoxyd umwandelt. Nunmehr kann bei bedecktem Tiegel noch einige Minuten mit grösserer Flamme erhitzt und dann gewogen werden. Bei Anwendung stets gleich grosser Filter desselben aschefreien Filtrirpapieres genügt es, durch einen einmaligen blinden Versuch vorher festzustellen, wieviel Kupfer von dem Filter zurückgehalten wird. Diese Menge ist von dem jedesmal gefundenen Gewicht in Abzug zu bringen.

Ueber *flüssigen Raffinadezucker* und seine Verwendung zu pharmaceutischen und anderen Präparaten siehe die Abschnitte „Galenische Präparate" und „Nahrungs- und Genussmittel".

Eine Bestätigung der Thatsache, dass durch Verwendung von Ammoniak anstatt Natron bei der *Darstellung von Ferrum oxydatum saccharatum* nicht ein alkalifreies Präparat, sondern Ammoniumferrisaccharat gewonnen wird, liefern Athenstaedt und Redeker [1]).

Darstellung leicht löslicher Eisenmaltose. D. R.-P. No. 74322 für Ferd. Evers & Cie. in Düsseldorf. Eisenoxydmaltoselösung wird schnell in eine verdünnte Natronlauge unter Umrühren eingetragen, wodurch ein maltosearmer Niederschlag von Eisenoxydhydrat entsteht. Nach reichlichem Auswaschen mit destillirtem Wasser wird der Niederschlag mit heisser, eine molekulare Menge von Maltose enthaltender Lösung behandelt. Die entstandene Lösung wird hierauf im Vacuum eingedampft. Man erhält hierdurch eine amorphe braune, sehr hygroskopische Masse, die als Arzneimittel, besonders als Zusatz zu Bier, Verwendung finden soll.

Das in *Wasser unlösliche Eisenmaltosat* wird nach E. Schmidt [2]) dem Saccharat entsprechend dargestellt. Bei 90° nicht übersteigender Temperatur löst sich Eisenhydroxyd in Maltose völlig und klar auf. Ueber 90° tritt unter Caramelbildung Zersetzung ein, weshalb man das Eindampfen im Vacuum bei möglichst niederer Temperatur vornehmen muss. Alkali muss bei der Darstellung vermieden werden, weil Maltose beim Erwärmen mit Alkali eine Veränderung erleidet. Das Eisenmaltosat besitzt einen Eisengehalt von 31,88 %, theoretisch 32,09 %, die Formel ist $(Fe_2O_3)_2C_{12}H_{22}O_{11}$ d. h. auf 2 Moleküle Eisenoxyd kommt 1 Molekül krystallisirte Maltose.

1) Pharm. Ztg. 1894, 534.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 475.

II. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

1. *Benzolderivate.*

a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Darstellung einer stickstofffreien jodhaltigen Base. D. R.-P. 77320 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Die stickstofffreie jodhaltige Base $(C_6H_5)_2J.OH$ wird erhalten, wenn man ein Gemenge von einem Molekül Jodosobenzol und 1 Mol. Jodobenzol mit Alkalien oder deren Ersatzmitteln, z. B. Erdalkalien oder auch Silberoxyd digerirt. Auf Zusatz von Jodkalium zu der erhaltenen Lösung scheidet sich das Jodid der neuen Base $(C_6H_5)_2J.J$ aus. Dieses ist in Wasser und in Alkohol nicht leicht löslich, krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in langen Nadeln, die bei 175 bis 176° unter Zersetzung schmelzen, und zerfällt beim Erhitzen glatt in 2 Moleküle Jodbenzol. Durch Zusatz des Jodids mit Silberoxyd entsteht die freie Base, deren wässerige Lösung stark alkalisch reagirt; aus dieser werden durch Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Kaliumdichromat die entsprechenden Salze gefällt. Die neue jodhaltige Base soll medicinischen Zwecken dienen.

Darstellung von Salzen einer stickstofffreien jodhaltigen aromatischen Base. D. R.-P. 76349 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das nach den Angaben von Willgerodt (Ber. d. Chem. Ges. XXV. 3495) hergestellte Jodosobenzol und Verdünnen mit Wasser unter guter Kühlung erhält man in Lösung eine stickstofffreie jodhaltige Base, die nur in wässeriger Lösung bekannt ist und beim Aufbewahren oder Erwärmen der letzteren sich völlig zersetzt. Durch Fällung mit den entsprechenden Alkalisalzen erhält man aus der schwefelsauren Lösung das Jodid, Chlorid, Bromid, Chromat u. s. w. der Base. Das Jodid $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4J\end{matrix}\right\rangle J{-}J$ ist ein hellgelbes, in Wasser und den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches, durch Silberoxyd zerlegt, eine in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Base liefert. (Dieselbe soll wahrscheinlich als Jodoformersatz versucht werden.)

Die italienische Pharmakopöe hat zum *Nachweis des Antifebrins im Phenacetin* die folgende Prüfungsvorschrift gegeben: „Erwärmt man etwa 0,1 g Phenacetin mit 2 cc alkoholischer Kalilauge, setzt alsdann einige Tropfen Chloroform zu und erwärmt wiederum gelinde, so darf sich nicht der unangenehme Isonitrilgeruch entwickeln.“ Dass diese Prüfung nicht beweiskräftig für die Gegenwart von Antifebrin ist, da bekanntlich auch das Phenacetin die Isonitrilreaction giebt, hat G. Guasti[1]) von Neuem bestätigt. Da

1) L'Orosi 1894, 4.

ferner das Phenacetin gleich dem Antifebrin auch die Indophenolreaction giebt, so spricht diese für die Anwesenheit des Antifebrins nur dann, wenn das Phenacetin entfernt ist. Verfasser glaubt das dadurch zu erreichen, dass er 0,5 g Phenacetin mit 10 cc kochendem Wasser übergiesst, erkalten lässt und filtrirt. Das eingeengte Filtrat wird mit 1 cc Salzsäure einige Minuten gekocht, mit Phenol, Chlorkalklösung und Ammoniak versetzt. Es tritt bei Gegenwart von Antifebrin die bekannte blaue Färbung ein. Nach diesem Verfahren konnte ein Zusatz von 4 % Antifebrin zum Phenacetin erkannt werden. — Als weitere beste Prüfung fand Verfasser das auch vom deutschen Arzneibuch aufgenommene Hirschsohn'sche Verfahren, das er in der folgenden Weise zur Anwendung bringt: „1 g Phenacetin wird einige Minuten mit 15 cc Wasser gekocht. Nach vollständiger Erkaltung filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit Bromwasser." Nach diesem Verfahren wurde bei Gegenwart von 1 % Antifebrin noch eine so starke Fällung erhalten, dass der bei 166—167° liegende Schmelzpunct des Parabromacetanilids bestimmt werden konnte. 0,5 % Antifebrin liessen sich noch durch die entstehende Trübung erkennen.

Ueber Antifebrin s. auch unter Morphin (Alkaloïde).

Ueber die *Trennung von Antifebrin, Antipyrin und Phenacetin* berichtet v. d. Driessen-Mareemo[1]). Aus einem je 0,4 g der genannten Arzneimittel enthaltenden Gemisch wurde zunächst das Antipyrin durch 3 cc Wasser, das mehrere Stunden mit der Mischung in Berührung blieb, ausgezogen. Das ungelöste Antifebrin und Phenacetin wurde durch Filtration von der Lösung, die alles Antipyrin, wenig Antifebrin und Spuren Phenacetin enthält, getrennt und mit 3 cc Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Antipyrin mit Tanninlösung gefällt, und der auf dem Filter gewaschene Niederschlag in 8%iger Natronlauge gelöst. Aus dieser Lösung wurde das Antipyrin mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Verdampfung des Chloroforms durch Bestimmung des Schmelzpuncts und die bekannten Reactionen identificirt. Die geringe Menge Antifebrin, die in dem tanninhaltigen Filtrat vorhanden war, wurde nach Alkalisirung des Filtrats durch Natronlauge mit Chloroform ausgeschüttelt. — Das Gemisch von ungelöstem Antifebrin und Phenacetin wurde mit 80 cc Wasser wiederholt umgeschüttelt, wodurch das Antifebrin in Lösung ging, und das ungelöste Phenacetin durch Filtration abgeschieden und mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Antifebrin durch Bromwasser gefällt, der auf dem Filter gesammelte und gewaschene Niederschlag mit frisch bereitetem feuchten Silberoxyd kräftig einige Zeit geschüttelt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach Verdunstung des Chloroforms verbleibende Rückstand bildete weisse in Wasser lösliche Krystalle, wurde aus Wasser durch Brom wieder gefällt und gab die Isonitril- und Indophenol-

1) Nederlandsche Tijdschr. voor Pharm. u. s. w. 1894, October.

reaction. In dem bromhaltigen Filtrat, welches Spuren Phenacetin enthielt, verursachten einige Tropfen Ammoniak eine braunrothe Färbung, die unter gleichen Umständen durch Antifebrin und Antipyrin nicht bewirkt wurde. Der vom Wasser nicht gelöste Rest ist Phenacetin. Eine quantitative Trennung der drei Körper gelang nach dem beschriebenen Verfahren nicht.

Methylacetanilid (Exalgin). Um *Exalgin subcutan anzuwenden*, ist die geringe Löslichkeit desselben in Wasser (1 : 48) störend. P. Cesaris[1]) fand, dass sich Exalgin leicht in Natriumsalicylat löst; er empfiehlt folgendes Verhältniss für subcutan einzuspritzende Lösungen: Exalgini 1,0 Th., Natrii salicylici 1,1 Th., Aquae destillat. 10,0 Th. Natriumbenzoat statt des Salicylats anzuwenden ist nicht empfehlenswerth.

Phenatol, ein Präparat nach dem Muster von Antikamnin, besteht nach A. Welter[2]) aus Acetanilid, Coffeïn, Natriumbicarbonat, -carbonat, -sulfat und -chlorid.

Pyretin, ein amerikanisches Mittel, welches als Antipyreticum in den Handel gebracht wird, ist nach A. Welter[2]) ein Gemisch aus Acetanilid, Coffeïn, Calciumcarbonat und Natriumbicarbonat; eine andere Probe enthielt auch noch Kaliumbromid.

Salifebrin oder *Salicylanilid.* Unter diesem Namen bringt Radlauer ein Präparat in den Handel, welches aus Acetanilid und Salicylsäure hergestellt worden ist (die Zeitungen und wahrscheinlich auch das in Amerika genommene Patent berichten von Condensation (!) dieser beiden Körper; es dürfte aber wohl lediglich eine Mischung derselben vorliegen, indem man Acetanilid und Salicylsäure entweder einfach mit einander verreibt oder zusammenschmilzt und die Schmelze dann zerreibt. Red. der Pharm. Centralh.). Das Salifebrin bildet ein weisses beständiges Pulver, das in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol ist, es färbt (in Folge der Gegenwart der Salicylsäure) Lackmuspapier roth[3]).

b. Phenole und zugehörige Verbindungen.

Verfahren zum Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen u. s. w. im Wasser. D.-R.-P. 76133. Otto Helmers in Hamburg. Phenole, Kampher, Jod und andere in Wasser unlösliche, in der Medicin verwendete Stoffe können dadurch in Wasser löslich gemacht werden, dass man sie mit den wasserlöslichen Bestandtheilen des Productes vermischt, das man durch Behandlung gewisser, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltender Mineral- oder Harzöle mit Schwefelsäure erhält.

Farbenreactionen einiger Phenole theilte A. Agrestini[4]) mit. A. Lässt man zu Hydrochinon, das sich in einem Porzellan-

1) Bollet. chim. farm. 1894, 69. 2) Pharm. Ztg. 1894, 263.
3) durch Pharm. Centralh. 1894, 272. 4) Bollettino Chimico Farmaceutico 1894, 15, 451.

schälchen befindet, einige Tropfen wässeriger Aetzkalilösung fallen und breitet die Flüssigkeit an den Wänden des Gefässes aus, so erscheint alsbald eine himmelblaue Färbung. Ebenso gelingt die Reaction, wenn man an Stelle der Lösung gepulvertes Aetzkali mit dem Hydrochinon mischt und das Gemisch anhaucht. In beiden Fällen verschwindet die Färbung in der Kälte langsam, schneller in der Wärme oder wenn man Wasser im Ueberschuss zusetzt. Ein Zusatz von Chloroform, wie er von Lambert vorgeschrieben war, beeinflusst die Reaction nicht. Ersetzt man das wässerige oder gepulverte Aetzkali durch alkoholische Kalilauge, so erhält man die Farbenerscheinung noch schöner, besonders wenn man in der folgenden Weise verfährt. Man giebt auf ein Uhrglas oder in ein trockenes Reagensglas einige Krystalle Hydrochinon, zwei bis drei Tropfen 10—15 %iger alkoholischer Kalilauge und eben so viel 85—90 %igen Alkohols. Durch entsprechende Bewegungen vertheilt man die Mischung auf der Oberfläche des Uhrglases, bezw. an den Wänden des Reagensglases. Sofort oder nach einigen Augenblicken erscheint eine prächtige himmelblaue, grün fluorescirende Färbung. Setzt man alsdann ein wenig Aether zu, so färbt sich dieser zunächst schön blau, entfärbt sich aber bald wieder unter Abscheidung eines grünen, metallglänzenden Niederschlags, der seiner Färbung nach derjenigen der spanischen Fliegen gleicht. Diese Fluorescenz verschwindet langsam, bei Zusatz von Wasser schneller, und es hinterbleibt eine schmutzig-röthliche Flüssigkeit. Die Reaction erscheint für das Hydrochinon charakteristisch, wenigstens soweit es sich um eine Unterscheidung von den isomeren zweiwerthigen Phenolen, dem Brenzcatechin und dem Resorcin handelt. — Das Brenzcatechin wird durch Einwirkung wässeriger oder alkoholischer Kalilauge dunkelgrün gefärbt; auf Zusatz von Wasser bleibt diese Färbung unverändert; sie nimmt nur an Intensität ab. Fluorescenz ist nicht zu beobachten; weder Chloroform noch Chloral beeinflussen die Reaction. Das Resorcin, sei es in Krystallen, sei es in wässeriger Lösung mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge behandelt, nimmt sehr langsam zunächst eine gelbliche, dann eine grünliche Färbung an. Setzt man aber einige Tropfen Wasser, sowie eine Spur Chloroform oder Chloral hinzu und erwärmt, so wird die ganze Flüssigkeit zunächst rosa, dann roth gefärbt, und auf Verdünnung mit Wasser erhält man eine Flüssigkeit von roth-violetter beständiger Färbung. — Aus diesen Thatsachen ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen: 1. Durch auf einander folgende Anwendung von wässeriger oder alkoholischer Kalilauge und von Chloroform ist ein Verfahren zur Unterscheidung von Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon geboten, weil durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und den nachträglichen Zusatz von Wasser eine Unterscheidung des Hydrochinons von Brenzcatechin, und dieser beiden Phenole von Resorcin möglich ist, während die gleichzeitige Anwendung von Chloroform und wässeriger Kalilauge die Charakterisirung des Resorcins und die Unterscheidung des-

selben von seinen beiden Isomeren ermöglicht. 2. Da die Reaction zwischen Hydrochinon und Aetzkali ohne Zusatz von Chloroform oder Chloral eintritt, so kann sie zur Charakterisirung dieser Körper nicht dienen. (Die Möglichkeit, Chloroform und Chloral durch die Reaction nachzuweisen, war von Lambert behauptet worden.)

B. Erwärmt man Resorcin, Phenol und Salicylsäure in trockenem Zustande verund emischt mit gepulvertem Aetzkali und einem Tropfen Chloroform gelinde in einem Porzellanschälchen, so treten die schon von Lambert beobachteten Färbungen auf: Salicylsäure wird schwach violett, Phenol roth und Resorcin prächtig amaranthroth. Nimmt man aber das Reactionsproduct mit Wasser auf, so bleibt nur beim Resorcin eine rothe, in's Violette spielende Färbung bestehen; die anderen beiden werden farblos oder gelblich. Arbeitet man mit wässerigen Lösungen von Resorcin, Phenol und Salicylsäure, so gelingt es leicht, die drei Verbindungen zu unterscheiden: Phenol und Salicylsäure nehmen gelbliche Färbung an, während die Resorcinlösung eine Flüssigkeit von der vorerwähnten roth-violetten Färbung liefert. Diese Reaction ist also sehr wohl geeignet, um das Resorcin von dem Phenol und der Salicylsäure zu unterscheiden. Sie ist indessen auch noch anderweit zu verwerthen. — Das Thymol und die beiden Naphtole geben, wenn sie mit gepulvertem Aetzkali und Chloroform gelinde erwärmt werden, schöne Farbenreactionen; Thymol wird violett, die beiden Naphtole erscheinen himmelblau. Aber nur das Reactionsproduct des β-Naphtols ist gegenüber Wasser beständig. Lässt man nicht sehr concentrirte Kalilauge und Chloroform bei gelinder Wärme auf die genannten Phenole einwirken, so erscheinen bei Thymol und α-Naphtol nur schwache Färbungen, die bei einem Ueberschuss von Wasser leicht verschwinden. Das β-Naphtol giebt die Färbung deutlich, indessen wird auch diese durch einen Ueberschuss von Wasser abgeschwächt. Daraus ergiebt sich, dass das Resorcin nicht nur eben so gut als das Thymol und die beiden Naphtole und besser als Salicylsäure und Phenol zum Nachweis kleiner Mengen Chloroform geeignet ist, sondern dass durch die beschriebene Reaction das Resorcin nicht allein von Hydrochinon und Brenzcatechin, sondern auch von der Salicylsäure, dem Phenol, dem Thymol und den beiden Naphtolen zu unterscheiden ist.

Balland[1]) hat zwei Jahre hindurch alkoholische 50 %ige Lösungen von *Carbolsäure in Aluminiumgefässen aufbewahrt.* Während und nach dieser Zeit hat das Aluminium sein ursprüngliches Aussehen bewahrt, abgesehen von vereinzelten ganz kleinen braunen Puncten, die auf einen Gehalt des Aluminiums an Eisen zurückzuführen sind. Das Gewicht der Gefässe blieb unverändert. B. glaubt daher Aluminiumgefässe an Stelle der schwereren, leicht zerspringenden und leicht zerbrechenden Glasgefässe, besonders

1) Archives de Médecine et de Pharmacie militaires 1894, No. 3.

für die Mitführung der Carbolsäure im Felde von Seiten der Armeen empfehlen zu sollen. — Ob die Carbolsäure während der zwei Jahre unverändert und insbesondere farblos geblieben ist, ist nicht angegeben.

Ueber die *Ursache des Rothwerdens der Carbolsäure* hat Ch. A. Kohn[1]) Untersuchungen angestellt (s. auch Jahresber. 1893, 374).

J. Lévai[2]) berichtet über mehrere Fälle, in denen in Folge der Anwendung von $1^1/_2$- bis 3 %igen Carbollösungen Gangrän eingetreten war, so dass die betreffenden Glieder (Finger und Zehen) schliesslich ganz entfernt werden mussten. Auf Grund dieser unzweifelhaft *gefährlichen Wirkung der Carbolsäure* macht Verfasser den Vorschlag, die Carbolsäure ganz aus der Therapie auszuscheiden und sie nur als Desinficiens bei leblosen Gegenständen anzuwenden; auch müsste der Handverkauf der Carbolsäure in den Apotheken anderweit geregelt werden.

Der zu Desinfectionszwecken in grossen Massen gebrauchte *carbolsaure Kalk* wird im grossen Maassstabe in den Theerdestillationen derart bereitet, dass man gebrannten Kalk mit etwa $^1/_3$ seines Gewichts an Wasser zu Pulver löscht und diesem Pulver unter tüchtigem Umschaufeln das Desinficiens — rohe Carbolsäure oder carbolsäurehaltige Theeröle — beimischt. Die Masse wird dann durch ein Sieb geschlagen und stellt ein schmutzigbraunes Pulver dar, welches nach längerem Liegen in der Regel eine prächtige rothe Farbe annimmt, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Korallin. An diese Farbe des Pulvers hat sich das Publicum so gewöhnt, dass im Handel eine schön rothe Farbe häufig zur Lieferungsbedingung gemacht wird. — Da sich nun nicht alle Präparate von selbst färben, bedient man sich nach H. Köhler[3]) eines Kunstgriffs. Es tritt nämlich die Färbung in kürzester Zeit ein, wenn man die Carbolsäure sofort zu dem heissen gelöschten Kalk hinzumischt und die Masse bis zur Erkaltung auf einem Haufen liegen lässt. Bei einer derartigen Manipulation beobachtete Verfasser Selbstentzündung, was bei der bedeutenden Temperaturerhöhung, welche beim Löschen des Kalkes, zumal grösserer Massen, eintritt, leicht erklärlich ist und die Anwendung des erwähnten Kunstgriffs bedenklich erscheinen lässt.

Den in praxi bekannten, *nachtheiligen Einfluss von Alkohol, Glycerin und fetten Oelen auf die bakterientödtende Wirkung der Carbolsäure und des Sublimats* hat Lensi nach Rev. Hyg. et Pol. sanit. studirt und gefunden, dass absoluter Alkohol diese Wirkung des Sublimats und der Carbolsäure Milzbrandsporen gegenüber völlig aufhebt. Die antiseptische Wirkung tritt bei 0,1 %iger Sublimatlösung erst dann wieder in Erscheinung, wenn 2 % Wasser in der alkoholischen Sublimatlösung vorhanden sind; bei Lösungen von Carbolsäure hingegen sind hierzu 70 % Wasser nöthig, und

---

1) Ausführlicheres Referat in Apoth.-Ztg. 1894, 94. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 434. 3) durch Apoth.-Ztg. 1894. 808.

selbst dann ist die bakterientödtende Kraft eine erheblich verminderte. Glycerin hebt die antiseptische Wirkung von 2 %igen Sublimatlösungen auf, wenn weniger als 4 % Wasser darin enthalten sind. Noch deutlicher zeigt sich die nachtheilige Einwirkung des Glycerins bei Carbolsäure, indem schon bei 10 %igen Carbolsäurelösungen die vollständige Vernichtung der Milzbrandsporen mit verlängerter Einwirkungsdauer erst dann erreicht wird, wenn dem Glycerin 80 % Wasser zugefügt sind. Bei in Oel gelöster Carbolsäure wurde vollständiges Verschwinden der bakterientödtenden Einwirkung der Carbolsäure auf Milzbrandsporen festgestellt. Der zweifelhafte Werth des Oleum carbolisatum ist mithin nunmehr auch experimentell constatirt worden.

Aethylphenole. Béhal und Choay[1]) haben gelegentlich ihrer Arbeit zur Aufklärung der Zusammensetzung des Kreosots auf synthetischem Wege sämmtliche Phenole mit einem Gehalt von 8 Atomen Kohlenstoff hergestellt zum Zwecke der Identificirung der im Kreosot enthaltenen Phenole gleicher Zusammensetzung. Bei dieser Gelegenheit sind sie zu folgenden Resultaten, betreffend die Aethylphenole, gekommen. Bis jetzt kannte man ein α-Aethylphenol vom Schmelzp. 46—48° und Siedep. 214—215°, sowie p-Aethylphenol vom Siedep. 206—215°. Béhal und Choay fanden, dass das α-Aethylphenol identisch ist mit:

Paraäthylphenol, Schmelzp. 46°, Siedep. 215—216°; sein Benzoat schmilzt bei 59—60° und siedet bei 328°.

Orthoäthylphenol, dasselbe ist flüssig und siedet bei 203 bis 204°; sein Benzoat schmilzt bei 38—39° und siedet bei 314—315°.

Metaäthylphenol, ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erst bei — 4° krystallisirend, es siedet bei 214°; sein Benzoat schmilzt bei 52° und siedet bei 322—323°.

Ueber die *physiologische Wirkung des p-Amidophenols und einiger Derivate desselben;* von O. Hinsberg und G. Treupel[2]). Von der Erwägung ausgehend, dass die Antipyretica Antifebrin, Phenacetin, Exalgin - und Pyrodin im Körper leicht spaltbare Amidophenolderivate bilden, kamen die Verfasser auf die Vermuthung, dass alle Körper, welche im Organismus p-Amidophenol oder p-Acetamidophenol abspalten, antipyretische Wirkung haben müssen. Es wurde in dieser Hinsicht ausser den beiden letztgenannten Stoffen noch eine Anzahl anderer Anilin- und p-Amidophenolderivate, die im Benzolkern nicht weiter substituirt sind, geprüft und zwar: Methacetin, Phenacetin, Methylphenacetin, Aethylphenacetin, Isopropylphenacetin, Aethylacetamidophenol; der Nachweis, dass p-Amidophenol abgespalten worden war, wurde an der Anwesenheit von Indophenol im Harn constatirt. Interessant sind bei diesen Versuchen von Neuem die Beziehungen, welche sich zwischen der physiologischen Wirkung und der chemischen Constitution des Körpers ergeben, wie sie uns von Bau-

1) Journ. de Pharm. et de Chim 1894, No. 7.
2) Arch. f. exp. Path. und Pharmakologie XXXIII. 2/3.

mann, Rast, Thoms u. A. des öfteren vor Augen geführt wurden. Hier sehen wir, dass die p-Amidophenol abspaltenden Körper (Aethylamidophenol spaltet sich nicht) antipyretische Wirkung haben. Eine fernere Gesetzmässigkeit ist die, dass das Maximum der antipyretischen und antineuralgischen Wirkung bei der Methylgruppe liegt, die geringste Giftigkeit die Acetylgruppe besitzt und dass die antipyretischen Eigenschaften mit steigender Grösse der substituirten Alkylgruppen an Stärke abnehmen.

Monochlorphenole und ihre Salicylsäureester. Da bekanntlich von den drei isomeren Oxybenzoësäuren die Salicylsäure, also die Orthoverbindung die ausgeprägtesten antiseptischen Eigenschaften zeigt, während unter den Kresolen wiederum die Metaverbindung am stärksten desinficirend wirkt, so war auch von den Monochlorsubstitutionsproducten des Phenols eine verschiedene Wirkung vorauszusehen. Auffälligerweise ist es hier, wie Karpow[1]) nachgewiesen hat, die Paraverbindung, welche am stärksten wirkt. Ferner hat K. die Salicylsäureester zweier Monochlorphenole auf ihre Wirkung untersucht und gefunden, dass sowohl dem Orthochlorsalol (Schmelzpunct 53°) und dem Parachlorsalol (Schmelzpunct 71°) ein weit energischeres Desinfectionsvermögen zukomme als dem Salol. Beide sind farblose, krystallinische, in Wasser unlösliche Körper, welche jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether sind, und deren Lösungen durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt werden.

Darstellung von o-Brom-, bezw. o-Chlorphenol aus hocherhitztem Phenol. D. R.-P. 76597 für E. Merck in Darmstadt. o-Bromphenol und o-Chlorphenol bilden sich in reichlichen Mengen beim Einleiten von Bromdampf bezw. Chlorgas in Phenol, welches auf 150—180° erhitzt ist. Man kann die so erhaltenen Rohproducte einfach in der Weise reinigen, dass man sie theilweise mit Basen (Kali oder Natron) absättigt und die reinen Halogenverbindungen mit Wasserdampf oder im Vacuum abdestillirt. Die Destillate geben beim Verschmelzen mit Aetznatron fast quantitativ Brenzcatechin.

Der chemischen Fabrik von Dr. F. von Heyden's Nachf. in Radebeul bei Dresden ist nach Mittheilung von Lederer[2]) die *synthetische Darstellung des Saligenins,* des Spaltungsproductes des Salicins[3]), gelungen, so dass die Herstellung desselben im Grossen aufgenommen werden konnte. Die Bildung des Saligenins erfolgt, nach noch nicht näher angegebenem Verfahren, durch Condensation von Phenol mit Formaldehyd. Diese Synthese ist ungemein einfach, denn Saligenin ist als Phenol aufzufassen, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Methylalkoholrest $CH_2.OH$ ersetzt ist; damit stehen auch die Eigenschaften des Saligenins, welche den Phenolcharakter klar erkennen lassen, im Einklang.

1) Arch. Biolog. v. St. Petersb.; durch Pharm. Ztg. 1894, 88.
2) Münch. med. Wochenschr. 1894, 619. 3) Der Tagesgabe von 8,0 bis 12,0 g Salicin (nach Senator) entsprechen 3,4 bis 5,2 g Saligenin.

Die Entstehung von Saligenin aus Phenol und Formaldehyd geschieht in der Weise, dass das Formaldehydmolekül sich an das Phenolmolekül unter gleichzeitigem Loslösen eines H-Atomes von dem Phenolkern anlagert und dieser an den zweiwerthigen Aldehydsauerstoff tritt. Das Saligenin krystallisirt in farblosen, wenn sublimirt, prächtig irisirenden Blättchen oder flachen Nadeln, welche bei 86° schmelzen [1]) und in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es schmeckt schwach bitter, unterscheidet sich dadurch von dem Salicin, seinem Glykosid, dessen Geschmack intensiv bitter ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Saligenin, wie auch das Salicin, mit intensiv rother Farbe auf, mit Eisenchlorid giebt das Saligenin eine blaue Färbung. Von Oxydationsmitteln wird das Saligenin zunächst in Salicylaldehyd, weiter in Salicylsäure übergeführt. Wegen seiner nahen Verwandtschaft mit dem Phenol vermuthet Lederer, dass dem Saligenin — im Gegensatze zum Salicin — auch antiseptische Eigenschaften zukommen. — Auf ähnliche Weise, wie das Saligenin aus Phenol und Formaldehyd, wurden von der Firma Dr. F. v. Heyden auch noch andere Verbindungen dargestellt, indem Körper wie die Kresole, Thymol, Carvacrol, Guajakol, Eugenol etc. mit Formaldehyd condensirt wurden. Ob die entstandenen Verbindungen von praktischer Bedeutung für die Therapie sein werden, muss die Untersuchung lehren.

Ueber *Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen* berichtet R. von Goedicke [2]). Bei der Untersuchung der Phenole aus dem Kieferntheer fand Nencki, dass das Guajakol und seine Homologen, ebenso wie andere Phenole, mit Pikrinsäure ausgezeichnet krystallisirende Verbindungen geben. Diese Beobachtung wurde von grossem Nutzen bei der Untersuchung der Theerphenole, weil man auf diese Weise im Stande war, einige Guajakole, die durch fractionirte Destillation von einander nicht getrennt werden konnten, zu isoliren. Die Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen sind Molekularverbindungen, bei welchen in den meisten Fällen das Verhältniss der beiden Bestandtheile wie 1 : 1 ist. Es giebt aber auch Ausnahmen, so z. B. 1 Mol. Phenol par excellence verbindet sich stets mit 2 Mol. Pikrinsäure. Zur Darstellung der Pikrate werden die Phenole in wenig 50 %igem Alkohol gelöst und mit einer heiss gesättigten Lösung von Pikrinsäure in 50 %igem Alkohol vermischt und der Alkohol durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade verdampft, bis eine Trübung der Flüssigkeit eintritt. Beim Erkalten (manchmal ist Kühlung durch Eis nothwendig) scheidet sich das Pikrat in gelb oder orange gefärbten Nadeln ab. Um einer Verunreinigung des Pikrats durch Pikrinsäure vorzubeugen, ist es zweckmässig, stets einen Ueberschuss an Phenol, als das Molekularverhältniss es erfordert, zu nehmen. Der Krystallbrei wird von

1) Nach Beilstein's Organ. Chem. liegt der Schmelzpunct bei 82°.
2) Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 3042.

der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit kleinen Mengen wässerigen Alkohols gewaschen und zwischen Fliesspapier an der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet. Verfasser hat auf diese Weise die Pikrate einer grösseren Anzahl Phenole und Ketone dargestellt. Unter diesen haben besonders pharmaceutisches Interesse die Pikrate des Kresols, Guajakols, Kreosols, Gallacetophenons. Das Guajakolpikrat bildet sich auch in wässeriger Lösung. Zu diesem Zwecke schüttelt man Guajakol mit Wasser und setzt eine bei 100° gesättigte wässerige Lösung von Pikrinsäure hinzu. Das Pikrat scheidet sich beim Erkalten in prachtvoll orange gefärbten Nadeln, welche bei 86° schmelzen, ab. Die Zusammensetzung des Guajakolpikrats entspricht der Formel $[C_6H_4(OCH_3)OH][C_6H_2(CO_2)_3OH]$. Von grossem Interesse würden fortgesetzte Untersuchungen nach der Richtung sein, ob und unter welchen Bedingungen sich die Abscheidung der Phenolpikrate quantitativ vollziehen lässt. Wäre dies der Fall, so liesse sich vielleicht eine Werthbestimmung der Phenole oder derjenigen Körper, in welchen Phenole die Hauptbestandtheile sind, auf dieser Methode aufbauen. Es scheint allerdings wenig Aussicht vorhanden zu sein, diesen Weg erfolgreich zu betreten, da Verfasser angiebt, dass man bei der Abscheidung der Pikrate zweckmässig einen Ueberschuss an Phenol zu verwenden habe.

Der *Gehalt an Phenetidin in nachstehenden Phenetidinderivaten* beträgt nach Berechnung von H. Strauss[1]) bei: Phenacetin 76, Phenocoll 70, Lactophenin 65, Malakin 56 % Phenetidin [1]).

Lactophenin. Lactylphenetidin wird von der chemischen Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel (Rheingau) dargestellt; Jaksch, der das Mittel geprüft hat, bezeichnet dasselbe als ein neues Mittel zur Behandlung des Unterleibstyphus. Die beste Darreichungsform ist 0,5 bis 1,0 als Einzelgabe in Oblate. Je nach der antipyretischen und beruhigenden Wirkung kann man bis auf 6,0 g täglich steigen. Irgend welche schädlichen Wirkungen hat Jaksch bis jetzt von diesem Mittel nicht gesehen. Der Harn enthält nach dem Einnehmen von Lactophenin Paraamidophenol und giebt daher die Indophenolreaction. Das Lactophenin wirkt neben prompter Temperaturerniedrigung (in Gaben von 0,5 bis 1,0 g) ungemein beruhigend auf Typhuskranke und wird von Jaksch auf das Wärmste für diese Fälle empfohlen.

Das *Lactophenin* wird erhalten durch Erhitzen des milchsauren p-Phenetidins, oder von p-Phenetidin mit Milchsäureanhydrid oder Milchsäureestern auf 130—180°. Durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Constitution $C_6H_4(OC_2H_5)NH.OC.CH(OH)CH_3$ ermittelt. Die Löslichkeit des Präparates ist im Allgemeinen etwas grösser als die des Phenacetins. Für die Feststellung der Identität sind nach H. Thoms[2]) in erster Reihe die Phenetidinreactionen in Betracht zu ziehen, so

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 618.
2) Ber d. pharm. Ges. 1894, 161. Apoth. Ztg. 1894, 465.

die Ritsert'sche Chromsäurereactionen des Arzneibuches, die von Berlinerblau ursprünglich für das Dulcin angegebene, aber auch für alle anderen Phenetidinderivate geltende Phenol-Schwefelsäurereaction, sowie die von Autenrieth und Hinsberg angegebene Salpetersäurereaction. Der Milchsäurerest im Lactophenin könnte derart nachgewiesen werden, dass man eine Probe mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler kocht, nach Abdunsten des Alkohols die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt und in dem mit Essigsäure neutralisirten und concentrirten Rückstande die Milchsäure aus alkoholischer ammoniakalischer Lösung als Bleisalz abscheidet. Oder man führt die Milchsäure in das durch seine Krystallformen charakteristische Calciumsalz über. Der im Arzneibuche zum Nachweise des Acetanilids im Phenacetin angegebene Prüfungsmodus lässt sich auf das Lactophenin nicht übertragen. Da letzteres löslicher ist, giebt es an sich mit Bromwasser eine Fällung, dieselbe verschwindet jedoch wieder bei Zusatz von mehr Wasser. Dies Verhalten könnte eventuell als Unterscheidungsmerkmal zwischen Phenacetin und Lactophenin herangezogen werden. — Zur Charakterisirung und Prüfung des Lactophenins empfiehlt Thoms folgende Fassung:

„Farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende kleine Krystalle vom Schmelzpuncte 117,5 bis 118°. Sie lösen sich in 500 Th. Wasser von 15° und in 55 Th. siedenden Wassers, sowie in 8,5 Th. Weingeist von 15°. Die Lösungen verändern die Farbe von Lackmuspapier nicht. In Aether und Petroläther ist Lactophenin schwer löslich.

Kocht man 0,1 Lactophenin mit 1 cc Salzsäure eine Minute lang, verdünnt die Lösung mit 10 cc Wasser und filtrirt nach dem Erkalten, so nimmt die Flüssigkeit auf Zusatz von 3 Tropfen Chromsäurelösung eine rubinrothe Färbung an.

Reibt man 0,3 g fein gepulvertes Lactophenin mit 1 cc Salpetersäure, so färbt sich das Gemisch alsbald gelb. Man verdünnt nach einstündiger Einwirkung mit Wasser und wäscht auf einem Filter den Rückstand aus; beim Erwärmen desselben mit wenig alkoholischer Kalilauge entsteht alsdann eine dunkelgelbrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten rothe Krystalle (von Ortho-Nitrophenetidin) vom Schmelzpuncte 110,5° abscheiden.

0,1 g Lactophenin wird in 10 cc heissen Wassers gelöst und die Flüssigkeit nach völligem Erkalten filtrirt. Im Filtrate ruft Bromwasser bis zur Gelbfärbung hinzugefügt eine starke Trübung hervor, die auf Zusatz von viel Wasser wieder verschwindet.

Von conc. Schwefelsäure wird Lactophenin farblos gelöst. Es muss ohne Rückstand zu hinterlassen verbrennlich sein."

Phenacetin. Gegen die Angabe von Kinzel[1]), wonach der *Schmelzpunct des Phenacetins* unter 133° liegen soll (bei 132,8°), wendet sich F. Goldmann[2]). Derselbe hält den Vorschlag, für das Phenacetin den Schmelzpunct 133° im D. A.-B. festzusetzen, für so lange nicht am Platze, als diese Angabe nicht von anderer Seite eine Bestätigung erfahre. Die von Thoms erwähnte Möglichkeit der Anwesenheit von Diacetphenetidin in niedrig schmelzendem Phenacetin wird von Goldmann, wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Substanz, für unmöglich erklärt.

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, Heft 8. 2) Pharm. Ztg. 1894, 291.

Ueber Phenacetin s. auch unter Acetanilid (S. 410).

Jodophenin oder Tri-Jod-Di-Phenacetin, welches im Jahre 1891 von Scholvien dargestellt wurde, und zu dessen Herstellungsverfahren die Firma J. D. Riedel ein Patent erhalten hat, wurde zuerst von Wittkowsky auf seine antibakterielle, später durch M. Schüller[1]) in der Praxis auf seine Leistungsfähigkeit in der Wundbehandlung geprüft, mit dem Resultate, dass das Mittel dem Jodoform wie dem Sublimat zur Seite gestellt werden könne. Für die Anwendung auf frischen Wunden ist es wegen der leicht erfolgenden Jod-Ausscheidung nicht geeignet, leistet dagegen bei septischen Wunden und infectiösen Entzündungsprocessen ausgezeichnete Dienste. Ein für den täglichen Gebrauch hergestelltes Jodophenincollodium soll genau so wie Jodoformcollodium verwendet werden, vor diesem jedoch den Vorzug der Geruchlosigkeit besitzen.

Darstellung von β-Phenetidylcrotonsäureäthylester. D. R.-P. 76798 für J. D. Riedel in Berlin. Der β-Phenetidylcrotonsäureester entsteht beim Vermischen der molekularen Mengen von Acetessigester und p-Phenetidin, wobei sich unter Erwärmung und Trübung des Gemenges Wasser abscheidet. Der β-Phenetidylcrotonsäureäthylester bildet eine weisse glänzende, blättrige, aus spiessigen Krystallen bestehende Krystallmasse. Er schmilzt constant bei 52,5 bis 53°, löst sich nicht in Wasser, ist löslich in Alkohol, Methylalkohol und sehr leicht in Aether. Der β-Phenetidylcrotonsäureäthylester ist für therapeutische Anwendung in Aussicht genommen.

Ueber *einige Derivate des Phenokolls, des p-Amidophenetols und des p-Amidoanisols (Anisidin);* von Francesco Nicola[2]). Aus der Arbeit ist Folgendes erwähnenswerth: Den Schmelzpunct des krystallwasserhaltigen freien, von ihm selbst gereinigten Phenokolls findet er bei 113°. Das Molekül Krystallwasser entweicht bei 80–90°. Die wasserfreie Base schmilzt bei 99,5°. Bisher wurden als Schmelzpunct der wasserhaltigen Base 95°, als Schmelzpunct der wasserfreien Base 100,5° angenommen. Erwärmt man das Phenokoll ein wenig über seinen Schmelzpunct, so entwickelt es Ammoniak; löst man den Rückstand in Wasser und setzt der Lösung einige Tropfen Eisenchlorid hinzu, so entsteht langsam eine prachtvolle roth-violette Färbung. Das Phenokollchlorhydrat, die therapeutisch wichtigste Verbindung des Phenokolls, wurde bisher als wasserfrei bezeichnet. N. hat indessen gefunden, dass dieselbe mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt. Hinsichtlich des Löslichkeitsverhältnisses gegenüber kaltem Wasser gingen die Angaben in Deutschland auseinander. N. bestätigt die Angabe Fischer's, dass 1 Theil Phenokollchlorhydrat in 20 Theilen Wasser von 15,5—16° löslich ist. Das Phenokollchlorhydrat schmilzt unter Zersetzung bei 254°, indessen fängt die Verbindung

---

1) Allg. med. Centralztg. 1893, No. 101.
2) Annal. di Chim. e di Farmacol. 1893, Dez.

schon bei 200° an, zusammenzubacken. Bei 230° beginnt eine Bräunung, die sich bis zum tiefen Roth-Schwarz steigert. Erhitzt man ein wenig Phenokollchlorhydrat bis zum Schmelzen und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, so erhält man auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine intensiv roth-violette Färbung. Dieses Verhalten bezeichnet N. als brauchbare Identitätsreaction. Als weitere Verbindungen des Phenokolls hat N. das Platinchloriddoppelsalz des Phenokollchlorhydrats, sowie das Cyanacetylphenokoll und die Phenokolloxoaminsäure dargestellt.

Ueber *Quecksilberphenolate und einige Derivate derselben* berichtet Ed. Desesquelle[1]). Verf. widerlegt die von Gabriel Pouchet gemachten Angaben, wonach durch Vereinigung eines Mol. Phenolquecksilber mit 1 Mol. Calomel und 4 Mol. Wasser eine Verbindung von der Formel $Hg\langle{}^{O.C_6H_5}_{O.C_6H_5} + Hg_2Cl_2 + 4H_2O$ erhalten werden soll. Ebenso unrichtig soll es sein, wenn G. Pouchet angiebt, durch Einwirkung von Phenolnatrium auf $HgCl_2$ einen Körper $C_6H_5(HgCl)$ dargestellt zu haben. Uebrigens sei diese Verbindung, wie auch $C_{10}H_7HgCl$ bereits von Otto und Dreher dargestellt. Verf. behauptet, dass keine der bekannten Darstellungsweisen des Phenolquecksilbers ein Product liefere, welches der theoretischen Formel desselben $Hg\langle{}^{O.C_6H_5}_{O.C_6H_5}$ entspräche. E. Merck bringe ein krystallinisches Phenolquecksilber in den Handel, welches die theoretische Menge Hg enthalte, derselbe habe aber bislang seine Darstellungsweise geheim gehalten. Nach eigenen Untersuchungen erhielt Desesquelle eine Verbindung von der Zusammensetzung $Hg\langle{}^{Cl}_{O.C_6H_5}$, indem er erwärmte Lösungen von Phenolkalium und Quecksilberchlorid (1 Mol.: 1 Mol.) zusammenbrachte. Der anfänglich ziegelrothe Niederschlag wird bald gelb und nach 48 Stunden vollkommen weiss. Nach Absaugen und Abwaschen wird das Product mit kochendem 95 %igen Alkohol behandelt, worauf sich beim Erkalten farblose, bei 210° schmelzende Krystalle von erwähnter Zusammensetzung ausscheiden. Giesst man umgekehrt eine warme wässerige Lösung von $HgCl_2$ (1 Mol.) zu einer eben solchen Lösung von Phenolkalium (2 Mol.), so enthält der sich bildende weisse Niederschlag 64,12 % Hg und 3,62 % Cl. Weitere Versuche ergaben, dass die Menge des Chlors sich verringerte, wenn die Menge des Phenolkaliums gegenüber dem $HgCl_2$ vergrössert wurde, so dass schliesslich bei Anwendung von 8 Mol. Alkaliphenolat auf 1 Mol. $HgCl_2$ ein chlorfreier Niederschlag von der Formel $Hg\langle{}^{OH}_{O.C_6H_5}$ erhalten wurde. Der Körper wird als Quecksilberhydroxyphenolat bezeichnet. Durch Einwirkung von Essigsäure auf denselben ent-

1) **Journ de Pharm et de Chim. 1894, 227.**

stand die Verbindung $Hg\left\langle\begin{matrix} O \cdot C_2H_5 \\ O \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right.$ Dieselbe scheidet sich aus essigsaurer Lösung in farblosen prismatischen Krystallen ab. — Die entsprechenden Verbindungen mit β-Naphtol sind leichter zu erhalten. Der Körper $Hg\left\langle\begin{matrix} O \cdot C_{10}H_7 \\ O \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}\right.$ entsteht ohne Erwärmen beim Mischen einer wässerigen Lösung von $HgCl_2$ (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von β-Naphtolkalium (2 Mol.) Der Niederschlag ist zunächst gelblich, wird aber sehr schnell weiss. $Hg\left\langle\begin{matrix} O \cdot OC_2H_3 \\ O \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}\right.$ wurde in Gestalt farbloser, prismatischer Krystalle durch Einwirkung von Essigsäure erhalten. Durch Einwirkung in der Kälte einer wässerigen Lösung von β-Naphtolnatrium (1 Mol.) auf eine wässerige Lösung von $HgCl_2$ (1 Mol.) entstand die Verbindung $Hg\left\langle\begin{matrix} Cl \\ O \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}\right.$. Dieselbe erleidet beim starken Erhitzen eine Zersetzung unter Bildung einer grünlichen fluorescirenden Substanz, deren Natur nicht festgestellt wurde. Dieselbe ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, welchem sie eine schöne grüne Fluorescenz ertheilt, und giebt mit Schwefelsäure violette Lösung. Wie ersichtlich, ist es Verf. nicht gelungen, ein der theoretischen Formel (s. oben) entsprechendes Quecksilberphenolat darzustellen, doch wird derselbe seine Forschungen nach diesem Körper weiter fortsetzen.

Sublimophenol, ein Gemisch von Quecksilberchlorür und Quecksilberphenolat, erhält man nach Desesquelle[1]), indem man gleiche Moleküle Kaliumphenolat und Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung mischt. Es bildet sich dabei ein Anfangs röthlicher, später gelb und zuletzt weiss werdender Niederschlag. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag mit siedendem Alkohol behandelt. Aus diesem krystallisirt der Körper in farblosen Krystallen aus, welche bei 210° schmelzen und sich zersetzen. Sie sind leicht löslich in geschmolzenem Phenol und in einer wässerigen oder alkoholischen siedenden Lösung von Phenol.

Phenol-Wismuth $(C_6H_5O)_2BiOH + Bi_2O_3$ ist ein staubtrockenes Pulver von violetter Farbe, nahezu unlöslich in Wasser; angefeuchtetes rothes Lackmuspapier wird durch das Präparat allmälig gebläut. Gehalt an Phenol 22 %, an Wismuth 72,6[2]).

Phenolsulfosaures Magnesium wird von G. Tarozzi[3]) für therapeutische Zwecke empfohlen. Das Salz wird durch Umsetzung von phenolsulfosaurem Baryum mit schwefelsaurem Magnesium dargestellt. Es bildet weisse, fast geruchlose, nicht unangenehm bitter schmeckende Nadeln, die sich in zwei Theilen Wasser und in fünf Theilen Alkohol lösen. Die alkalisch reagirende Lösung giebt die der Magnesia und der Phenolsulfosäure eigenthümlichen Reactionen. Nach Ansicht des Verfassers wird

---

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 742. 2) Ber. v. E. Merck 1894. Jan.
3) Bollet. Chim. Farm. 1894, 22.

das phenolsulfosaure Magnesium, das in Einzeldosen von 1—2 g innerlich gegeben werden soll, als ein wichtiges abführendes und gleichzeitig antiseptisches Mittel therapeutisch verwendbar sein. Die alkalische Reaction der Lösung bietet den Vorzug, dass Darmreizungen vermieden werden.

Ueber die *Sozojodolverbindungen* und jodirte Sulfosäuren der Phenolreihe im Allgemeinen sprach P. Felgenhauer im Erfurter Chemischen Club[1]).

Ostermayer[2]) hat eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche aus der Einwirkung von Chlorjod in bestimmter Form auf die verschiedenen Gruppen der Benzolderivate erhalten worden sind zu dem Behufe, einen Ersatz für Jodoform zu finden. Unter Allen haben aber bekanntlich nur die *Sozojodolverbindungen*, die Salze der Dijod-p-Phenolsulfosäure, den gehegten Erwartungen entsprochen.

Diacetyl-α-Diamidophenetol stellen Traub und Pertsch[3]) unter Patentschutz her, indem sie Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid auf α-Diamidophenetol oder dessen Chlorhydrat in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat einwirken lassen. Das Reactionsproduct wird durch Einblasen von Wasserdampf von der Essigsäure befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper soll als Arzneimittel Verwendung finden.

Im Anschluss an die im Jahresber. 1893, 382 und in früheren Jahresberichten veröffentlichten Mittheilungen über *Dulcin (p-Phenetolcarbamid)* berichten wir aus einer Arbeit von L. Wenghöffer[4]) noch Folgendes. Bei Ausführung des Berlinerblau im Jahre 1891 patentirten Verfahrens zur Darstellung von Dulcin machte die Firma Dr. F. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden die bisher noch nicht veröffentlichte Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Phenetidin nicht das von Berlinerblau angenommene hypothetische p-Phenetidincarbonylchlorid $CO\langle^{Cl}_{NH.C_6H_4.OC_2H_5}$ oder nur in sehr geringer Menge entsteht, sondern dass das um die Elemente des Chlorwasserstoffs ärmere p-Aethoxyphenylisocyanat $CO = N.C_6H_4.OC_2H_5$ gebildet wird, welches mit Ammoniak unter Bildung von p-Phenetolcarbamid zusammentritt. — Der nicht süss schmeckende Diparaphenetolharnstoff, welcher durch Erhitzen mit Harnstoff oder carbaminsaurem Ammonium oder kohlensaurem Ammonium Dulcin liefert, lässt sich ausser nach dem im Jahresber. 1892, 407 genannten Verfahren auch noch darstellen, wenn man Schwefelkohlenstoff auf p-Phenetidin einwirken lässt und das entstandene Di-p-Phenetolthiocarbamid $CS(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$ mittels Bleioxyd entschwefelt. — Phenetidin und Harnstoff geben beim Erhitzen für sich wenig Dulcin, während reichliche Dulcinbildung erfolgt,

1) Pharm. Ztg. 1894, 347. 2) ebenda Nr. 48. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. durch Pharm. Centralh. 1894, 687. 4) Apoth. Ztg. 1894, 200.

wenn eines derselben an eine Säure gebunden ist, wenn also salzsaures Phenetidin mit Harnstoff oder Phenetidin mit salpetersaurem Harnstoff erhitzt wird. Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen der Firma Dr. F. v. Heyden verläuft die Reaction auch glatt, wenn Phenetidin mit acitylirtem Harnstoff, z. B. Acetylharnstoff erhitzt wird; auch mit Carbaminsäurechlorid, ferner den Estern der Carbaminsäure (Urethanen), z. B. Aethylurethan giebt p-Phenetidin Dulcin, ebenso Phenetolurethan mit Ammoniak. Allerdings kommen diese Methoden gegenüber derjenigen aus salzsaurem Phenetidin und Harnstoff für fabrikatorische Zwecke kaum in Betracht. — Zum Nachweis des Dulcins kommt die von Berlinerblau angegebene Probe in Betracht, obwohl sie nicht unbedingt charakteristisch für Dulcin ist, sondern mit anderen Phenetidinabkömmlingen ebenfalls eintritt. — Das Dulcin wird auf Grund von Vertragsrechten jetzt ausschliesslich von der Firma J. D. Riedel-Berlin dargestellt.

Die *Löslichkeit des Dulcins in fetten Oelen* hat C. Bechert[1]) festgestellt. Darnach löst sich 1 Th. Dulcin in

237	Theilen	Ol.	Ricin. Ital. alb.
296	„	„	Jecoris Aselli citrin. „Berger“.
297	„	„	Sesami Germ.
545	„	„	Amygdalarum.
639	„	„	Lini.
731	„	„	Papaveris.
762	„	„	Rapae.
805	„	„	Olivar. prov. Bari.
814	„	„	„ „ Nizza.
822	„	„	Jecor. asell. alb. vapore parat.
17 857	„	„	Arachidis.

Die Süssigkeit der Lösungen ist dem Lösungsvermögen der Oele proportional. Das Oleum Ricini schmeckt angenehm und stark süss, während beim Oleum Arachidis ein süsser Geschmack kaum wahrzunehmen ist. Während das Ricinusöl den widerlichen Geschmack verliert und beim Einnehmen sofort süss schmeckt, behält der Leberthran noch eine kurze Weile seinen charakteristischen Geschmack, bevor die Süsse des Dulcins empfunden wird. Eine Erklärung für den grossen Unterschied des Lösungsvermögens des Ol. Jecor. citrin. und alb. vapor. parat. ist in dem verschiedenen Gehalt an freier Fettsäure in beiden Oelen gegeben. Die Thatsache, dass der Gehalt an freier Fettsäure das Lösungsvermögen der fetten Oele für Dulcin begünstigt, steht im Einklang mit der Grundidee des A. Sommer patentirten Verfahrens, nach welchem die Löslichkeit des Dulcins in den Oelen dadurch erhöht wird, dass letzteren zuvor darin lösliche Säuren zugefügt werden.

Die Erscheinung, dass ein und dieselbe Oelsorte je nach dem Gehalt an freier Fettsäure verschiedene Mengen Dulcin zu lösen vermag, dürfte sich allgemein bestätigen, weshalb den oben

1) Apoth. Ztg. 1894, 951.

angegebenen Zahlen immerhin nur bedingter Wert beizumessen ist.

Darstellung von p-Phenetolcarbamid. D. R.-P. 73083 für J. D. Riedel in Berlin. Aequimolekulare Mengen von symmetrischem Di-p-phenetolharnstoff und gewöhnlichem Harnstoff oder carbaminsaurem Ammonium oder käuflichem Ammoniumcarbonat werden entweder für sich oder unter Beifügung eines indifferenten Körpers (z. B. Alkohol) im Autoklaven auf 150—160° erhitzt. Durch Umkrystallisiren der Reactionsmasse aus Wasser wird das p-Phenetolcarbamid sofort rein erhalten.

Phenylhydrazin absorbirt an der Luft Sauerstoff und entwickelt Stickstoff; zu gleicher Zeit tritt Gelb- bis Braunfärbung ein, hervorgerufen durch entstandenes Diphenylhydrazin: $2C_6H_5NH—NH_2 + O_2 = C_6H_5NH—NHC_6H_5 + N_2 + 2H_2O$. Phenylhydrazin zieht begierig Wasser an und bildet ein in Blättchen krystallisirendes Hydrat vom Schmelzpunct + 24,1°. Reines, wasserfreies Phenylhydrazin schmilzt, wie Berthelot[1]) weiterhin mittheilt, bei + 17,5° und nicht bei 24,1°, wie vielfach unrichtig angegeben ist.

Darstellung von p-Aethoxy- und Methoxyphenylsuccinimid. D. R.-P. 73804 für Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. p-Amidophenetol- bezw. p-Amidoanisolchlorhydrat oder p-Acetamidophenetol (Phenacetin) bezw. p-Acetamidoanisol werden mit Bernsteinsäure so lange erhitzt, bis die Wasser- und Salzsäure- bezw. die Essigsäurebildung vorüber ist; die erhaltenen Producte werden aus Alkohol umkrystallisirt. Das p-Aethoxyphenylsuccinimid bildet farblose oder leicht gelb gefärbte prismatische Nadeln vom Schmelzp. 155°, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das Methoxyphenylsuccinimid krystallisirt in farblosen oder wenig gefärbten, ebenfalls leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 165°. Beide Verbindungen sollen als Medicamente Verwendung finden.

Gewissermaassen als Ergänzung zu von Mering's Mittheilungen über Neurodin und Thermodin (s. Jahresber. 1893, 388) veröffentlicht E. Merck[2]) einige Daten über die *chemischen Eigenschaften der Oxyphenylurethane.* Die Aether des Amidophenols wurden nach der gewöhnlichen Methode, durch Einwirkung der betreffenden Bromide oder Jodide auf Paranitrophenolkalium dargestellt. Durch Reduction der entstandenen Nitroäther wurden die Amidoäther dann erhalten und mit dem entsprechenden Chlorameisenester behandelt. Durch Ausschütteln mit Aether wurden die Urethane fast rein erhalten. Es sind wohl charakterisirte, gut krystallisirende Verbindungen, die durchgängig in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid u. s. w., lassen sie sich sehr leicht acetyliren; eben so leicht gelingt die Benzoylirung mittels Benzoylchlorid. Zum Vergleiche hat Merck auch die Urethane des freien

---

1) Comptes rendus 119, 5—12. 2) Ber. von E. Merck 1894, Jan.

Amidophenols und deren Acetylderivate dargestellt. Letztere scheinen aber insofern eine abweichende Constitution zu besitzen, als die Acetylgruppe hier nicht an das Stickstoffatom, sondern in die Hydroxylgruppe tritt, wofür die Unlöslichkeit der Verbindungen in Alkalien sprechen dürfte. Man kann demnach die 4 folgenden allgemeinen Formeln für diese Körper aufstellen.

1) $C_6H_4(OH)NH.COOR.$
2) $C_6H_4(O.COR)NH.COOR.$
3) $C_6H_4(OR)NH.COOR.$
4) $C_6H_4(OR)N\genfrac{<}{}{0pt}{}{COR.}{COOR.}$

Hierbei ist unter R ein einwerthiges Alkoholradikal zu verstehen. Diese Verschiedenheit in der Constitution dürfte auch leicht die sonst recht auffällige Thatsache erklären, dass manche Verbindungen, wie p-Oxyphenylacetyläthylurethan und p-Aethoxyphenylacetyläthylurethan, die scheinbar homolog sind resp. im Verhältniss wie die Säure zu ihrem Aether stehen, fast den gleichen Schmelzpunct zeigen. Von den vielen, auf die angegebene Weise dargestellten Körpern haben zunächst folgende zwei therapeutische Verwendung gefunden: p-Oxyphenylacetylaethylurethan (Neurodin) $C_6H_4(OCH_3CO)NH.COOC_2H_5$ und p-Aethoxyphenylacetylurethan (Thermodin) $C_6H_4(OC_2H_5)N\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_3CO.}{COOC_2H_5.}$

Dem Handelsbericht der Firma Carl Haaf in Bern entnehmen wir folgende Methode zur *Werthbestimmung der rohen Carbolsäure*: Eine gewogene Menge Rohcarbolsäure wird mit Natronlauge von 1,2—1,3 spec. Gew. übersättigt, und hierauf die mit wenig Wasser verdünnte Emulsion mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mittels Scheidetrichter gewonnenen Aetherschicht hinterbleiben die Naphtaline, Pyridine, Chinoline u. s. w. des Rohproductes. Die restirende wässerige Lösung des Phenol- bezw. Kresolnatriums wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die frei werdenden Phenole gleichfalls mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben die Phenole neben den gleichfalls in Aether und Natronlauge löslichen Harzen. Eine Trennung von letzteren lässt sich durch Destillation bewirken, welche in Fractionen vorzunehmen ist [1]).

Ts. [2]) macht den Vorschlag, eine Verordnung zu erlassen, welche dem Apotheker erlaubt, im Handverkauf an Stelle der giftigen Carbolpräparate (Carbolsäure, Carbolwasser, Carbolöl) die *ungiftigen Kresolmittel* (Trikresol, Kresolwasser, Kresolöl u. s. w.) zu geben.

Ueber *wasserlösliche Kresolpräparate* (Sapocarbol, Lysol, Solveol, Solutol, Trikresol) und deren Prüfung berichteten C. Engler und E. Dieckhoff [3]).

Gegenüber dem von der Schering'schen Fabrik in den Handel

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 108. 2) Pharm. Ztg. 1894, 135.
3) Arch. d. Pharm. 1894, 351.

gebrachten *Trikresol*, einem Gemisch der drei isomeren Kresole (ihrem Mischungsverhältnisse im Rohkresol entsprechend), macht H. Noerdlinger[1]) in einer Mittheilung „zur Anwendung von Kresollösungen für Heilzwecke" den Anspruch geltend, dass das von ihm in den Handel gebrachte *Kresolum purum* als reines Orthokresol vor dem Kresolgemisch den Vorzug verdiene. Allerdings ist dieses isomere Kresol nach M. Gruber's Feststellungen in No. 17 des Arch. f. Hyg. das am leichtesten lösliche, indem es zu 2,5 Volumprocent wasserlöslich ist, Parakresol hingegen zu 1,8 Volumprocent und Metakresol zu 0,53 Volumprocent. Dem gegenüber aber soll nach den Feststellungen von Fränkel und Henle das Orthokresol zugleich das am schwächsten wirksame der drei Kresole sein. Stärker wirkt nach diesen Autoren das Parakresol und am stärksten das Metakresol.

In weiteren Veröffentlichungen wies die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) auf die Vorzüge des Trikresols hin[2]), während H. Nördlinger für den Werth des Kresolum purum liquefactum eintrat[3]).

Aethylendiamin-Trikresol ist eine Mischung von 10 Th. Aethylendiamin und 10 Th. Trikresol mit 500 Th. Wasser. Die Mischung bildet eine klare, farblose, allmälig an der Luft gelb werdende Lösung von alkalischer Reaction. Metallene Instrumente werden von einer verdünnten Lösung nicht angegriffen[4]).

Jodkresol wird in England unter dem Namen Traumatol als Ersatzmittel für Jodoform in den Handel gebracht. Die Darstellung geschieht, indem man Jodjodkaliumlösung auf eine Emulsion von Kresol in Wasser einwirken lässt, wobei ein röthlichvioletter geruchloser Niederschlag entsteht, welcher gewaschen und getrocknet das Traumatol bildet[5]).

Darstellung von Jodkresolen. D. R.-P. 72996 für Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Die im Patent No. 49739 beschriebenen Jodverbindungen von Phenolen und deren Carbonsäuren sind dadurch charakterisirt, dass in ihnen das Hydroxylwasserstoffatom durch Jod ersetzt ist; sie sind sämmtlich amorpher Natur und mehr oder weniger gefärbt. — Zu einer ganz anderen Klasse von Jodverbindungen, die durch ihre Krystallisationsfähigkeit und absolute Farb- und Geruchlosigkeit ausgezeichnet sind, gelangt man, wenn man nicht mit überschüssigem Alkali, sondern mit einer ganz genau berechneten Menge Aetzalkali oder Carbonat in grosser Verdünnung arbeitet. So bildet sich durch Einwirkung von Jod auf eine Lösung von 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresotinsäure) in nicht mehr als 1½ Mol. eines Alkalicarbonats oder 3 Mol. eines Alkalihydroxyds Trijodkresol: $C_6HJ_3.CH_3.OH$. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, Benzol, Chloroform und in fetten Oelen.

1) Südd. Apoth. Ztg. 1893, 618; Apoth. Ztg. 1894, 149; s. auch Pharm. Centralh. 1894, 27. 2) Pharm. Ztg. 1894, 49 u. 165. 3) ebenda 120. 4) Pharm. Centralh. 1894, 305. 5) Pharm. Ztg. 1894, 777.

Zur *Prüfung des Europhens* auf Reinheit giebt die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches die Vorschrift, die Substanz mit Wasser zu durchschütteln und das Filtrat mit Silbernitrat zu versetzen; es soll dann keine Veränderung (Trübung) eintreten (s. Jahresber. 1893, 398). Bei Beachtung dieser Vorschrift würde man, wie F. Goldmann[1]) ausführt, jedes Europhen zurückzuweisen haben, welches sich Silberlösung gegenüber nicht indifferent verhält. Europhen enthält Spuren freien Jodes und zerlegt sich dasselbe im Contacte mit Wasser nach und nach in eine wasserlösliche organische Jodverbindung. Es muss deshalb jedes Europhen, nachdem es mit Wasser angerührt (nicht nur geschüttelt wurde), ein Filtrat liefern, welches auf Silbernitrat reagirt. Es sind dies nicht Verunreinigungen des Europhens, sondern Substanzen, welche die Wirksamkeit des Productes bedingen. Die Vorschrift in der oben gegebenen Fassung erfordert daher eine Aenderung. Um das Europhen zu identificiren, kocht man dasselbe 10 Minuten lang in alkalischer Lösung mit Zinkstaub und spaltet es dadurch in die Componenten. Das mit Wasser verdünnte Filtrat versetzt man mit überschüssiger Säure und schüttelt mit Aether aus. In dem wässerigen Theile weist man wie üblich das Jod nach; der ätherische Auszug wird nach dem Verdunsten des Aethers mit wenig Natronlauge aufgenommen, mit etwas Wasser verdünnt und mit Jodjodkali im Ueberschuss oder besser Jod in statu nascendi (Jodkalium und unterchlorigsaures Natrium) versetzt. Es wird dadurch das Europhen regenerirt, erkenntlich an dem Anfangs grünlichen, später gelblich werdenden Niederschlag und dem charakteristischen Geruche desselben.

Eine ausführliche Darlegung der Geschichte des Schenkel'schen *Sapocarbols und des Lysols* giebt W. Reuss[2]). Er weist nach, dass der Name Sapocarbol durch die spätere Erkenntniss, dass es gar nicht auf den nur unwesentlichen Gehalt an Phenol in der sogenannten rohen Carbolsäure ankomme, hinfällig geworden ist, und definirt den Begriff „Lysole“ als Kresolpräparate, in denen die Kresole durch ganz bestimmte Seifenzusätze und Behandlung in eine mit Wasser in jedem Verhältniss klar lösliche Form übergeführt sind. Er unterwirft sodann das Lysol Schülke & Mayr und das Lysol Eisenbüttel einer vergleichenden Prüfung, deren Resultate in folgender Zusammenstellung ersichtlich gemacht sind:

Lysol Schülke & Mayr Gefunden in Gew.-Proc.			Lysol (Sapocarbol) Eisenbüttel Gefunden in Gew.-Proc.		
Reinkresole	= 44,58	= 48,98 Rohkresole	Reinkresole	= 49,20	= 49,96 Rohkresole
Kresol-Verunr.	= 4,40		Kresol-Verunr.	= 0,76	
linols. Kalium	= 27,83	= 31,31 wasserfr. Seife	linols. Kalium	= 19,80	= 21,93 wasserfr. Seife
Glycer. natürl.	= 3,48		Glycer. natürl.	= 2,13	
„ künstl.	= 4,12	= 42,60 Festrückst.			= 28,44 Festrückst.
Asche	= 7,17		Asche	= 6,51	
Wasser	= 9,32		Wasser	= 21,34	

1) Pharm. Ztg. 1894, Nr. 4. 2) ebenda 525.

Ihrer Gesammtnatur nach zeigen beide Präparate grosse Uebereinstimmung. Der um ca. 5 % höhere Gehalt an Reinkresolen, das Fehlen der lästigen Verunreinigungen derselben, die vollkommene Wasserlöslichkeit in allen Verhältnissen und die neutrale bis schwach saure Reaction müssen als Vorzüge des Lysols Eisenbüttel bezeichnet werden. —

Zur *Bestimmung der Seife in Kresolseifenpräparaten* giebt W. Reuss [1]) folgende Methode an: 10 g des Kresolseifenpräparates werden mit Wasser auf 100 cc gebracht und 50 cc dieser Lösung weiter mit 120—150 cc verdünnt, dann mit 10 cc Normal-Chlorcalciumlösung versetzt, rasch durchgerührt und ½ bis 1 Stunde bei Seite gestellt. Von dem ausgeschiedenen fettsauren Kalk, der sich mit den ihres Lösungsmittels — der Seife — beraubten Kresolen vereinigt und mit diesen eine gelbliche bis braungelbe, dickflüssige Masse bildet, wird quantitativ abfiltrirt und unter Durcharbeiten dieser Masse mit dem Waschwasser im Becherglas ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden mit Ammoniumoxalat gefällt, das Calciumoxalat gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen. Durch Ermittelung des vorhandenen Ueberschusses von Chlorcalcium ergiebt sich der zur Fällung der Fettsäuren verbrauchte Antheil; ist nun die Art der vorhandenen Fett- oder Harzsäuren der Seife bekannt, so ergiebt diese Methode durch Berechnung der Seife aus dem verbrauchten Ammoniumoxalat der Wirklichkeit nahe kommende Resultate.

Lysol aus Trikresol. Um eine dem *Lysol analoge Mischung* von reiner Beschaffenheit darzustellen, soll man 50 g Trikresol mit 35 g Sapo kalinus (Ph. G. III) und 15 g Wasser mischen. Hiervon sind 20 cc auf 1 Liter Wasser zu verwenden [2]). Es sei jedoch erwähnt, dass es des Seifenzusatzes gar nicht bedarf, indem Trikresol auch ohne diesen zu mehr als 2 % in kaltem Wasser löslich ist und in diesem Verhältniss eine dem Carbolwasser ähnliche und wie dieses zu handhabende Lösung giebt.

Ein *Gutachten von Gruber (Wien) über Solutol;* kritisirt von R. Seifert [3]).

Solveol. Brandenberg [4]) macht auf das *Vorkommen verschiedener Solveole* im Handel aufmerksam. Er fand, dass Dr. F. von Heyden's Präparat eine dunkelbraune klare Flüssigkeit ist, welche sich in Wasser klar löst, während das andere Product undurchsichtig ist und eine schwach trübe Lösung giebt, die beim Stehen einen bräunlichen Niederschlag absetzt. Von dem Heyden'schen Solveol geben 37,0 g in 2 Liter Wasser gelöst, eine Flüssigkeit, welche 5 % Kresolgehalt entsprechen soll.

Die *Zusammensetzung der modernen Kresol-Antiseptica* ist nach H. Nördlinger [5]) folgende:

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 527. 2) Therap. Monatsh. 1894, Nr. 1.
3) Apoth. Ztg. 1894, 58. 4) Corresp.-Bl. f. schweiz. Aerzte; durch Pharm. Ztg. 1894, 108. 5) Pharm. Centralh. 1894, 102.

Creolin Artmann, Sanatol	Kresolschwefelsäuren, hergestellt aus Rohkresol und Schwefelsäure.
Saprol	Gemenge von Rohkresol mit hochsiedenden Oelen. — Kresolgehalt 40 %.
Creolin Pearson, Desinfectol, Izal, Sapocarbol II	Gemenge von Harzseifen mit kresolhaltigen Theerölen oder Rohkresol.
50 % wasserlösl. Kresol, Kresol Raschig, Kresapol, Kresolsaponat, Lysol, Phenolin, Sapocarbol 00,0 u. 1, Liquor Cresoli saponatus, Kresolseifenlösung	Gemenge von Seifenlösungen mit rohen oder reinen Kresolen, zumeist 50 % Kresol und 50 % Kaliseifenlösung (Lysol, Kresol Raschig, Liquor Cresoli saponatus etc.)
Aqua cresolica, Kresolwasser	Mischung von 1 Theil Liquor Cresoli saponatus mit 9 Theilen Wasser. — Kresolgehalt 5 %.
Solutol	Gemenge von Kresol und Kresolnatriumlösung. (Kresolgehalt 50 Gew.-Proc.)
Solveol	Gemenge von Kresol mit der Lösung von kresotinsaurem Natrium. (Kresolgehalt 25 Gew.-Proc.)
Kresin	Gemenge von Kresolen mit der Lösung von kresoxylessigsaurem Natrium.
Trikresol	Gemenge der 3 Kresole aus Theeröl.
Kresolum purum liquefactum, Noerdlinger	Durch Wasser verflüssigtes, chemisch reines Orthokresol = $C_6H_4.CH_3.OH + H_2O$.

Ueber *Herstellungsmethoden des Guajakols* berichtete Homeyer[1]) in der 22. Generalversammlung des deutschen Apoth.-Vereins in Frankfurt a. M. Durch fractionirte Destillation aus dem sogenannten Rohguajakol geht zwischen 200—205° ein Guajakol über, welches, weiterhin gereinigt, eine farblose, lichtbrechende ölige Flüssigkeit ist, aber immerhin noch Kresole, Kreosol u. s. w. enthält. Chemisch rein wird es synthetisch durch Erhitzen von Brenzcatechin mit gleichen Molekülen methylschwefelsaurem Natrium und Natriumhydroxyd unter Druck erhalten. Es ist ein weisser, gut krystallisirender, bei 28,5° schmelzender, und bei 205,1° siedender Körper und bildet Prismen des rhomboedrischen Systems. Die Gewinnung des Brenzcatechins war bisher jedoch äusserst kostspielig und für die praktische Anwendung ungeeignet. Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, das Brenzcatechin aus Benzol oder Toluolabkömmlingen herzustellen, während die beiden anderen isomeren Dioxybenzole, das Resorcin und das Hydrochinon schon längst im Grossen synthetisch aus Benzol hergestellt werden. Lässt man auf Phenolnatrium im Autoclaven Kohlensäure einwirken, so bildet sich bei hoher Temperatur Paraoxybenzoësäure und diese wird, nach dem Verfahren F. v. Heyden's Nachfolger in Radebeul bei Dresden, durch Bromirung in Bromparaoxybenzoësäure übergeführt, wobei das Brom in die Ortho-

1) Apoth. Ztg. 1893, 544.

stellung zur Hydroxylgruppe tritt. Durch Schmelzen mit Natronhydrat wird weiterhin Brenzcatechinnatrium und somit ein für die oben erwähnte Darstellungsweise billiges Material erhalten. Eine andere Methode ist die von Baum angegebene, welche von der Metaoxybenzoësäure (oder weiter zurück vom Toluol) ausgeht, da diese aus der Benzoësäure und diese aus dem gechlorten Toluol erhalten wird. Die synthetische Benzoësäure wird bekanntlich im Grossen als Nebenproduct in der Anilinfabrikation erhalten. Als Ausgangskörper dient das Toluol; dieses wird in grossen, mit Wasserdampf geheizten, verbleiten eisernen Kesseln zum Sieden erhitzt und in dasselbe ein starker Chlorstrom eingeleitet. Hierbei bildet sich Benzalchlorid und Benzotrichlorid. Dieses Gemenge wird dann in Druckgefässen mit Kalkmilch auf 4—5 Atmosphären Druck erhitzt, wobei Benzalchlorid in Benzaldehyd und das Benzotrichlorid in Benzoësäure übergeführt wird. Durch Behandeln mit Schwefelsäure entsteht Metasulfobenzoësäure und diese geht durch Schmelzen mit Alkalien in Metaoxybenzoësäure über, indem die Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Diese Metaoxybenzoësäure benutzt Baum, wie schon erwähnt, als Ausgangsproduct. Durch Auflösen in Tetrachlorkohlenstoff und Zusatz von 1 Molekül Brom bildet sich die Parabrommetaoxybenzoësäure, die mit wässeriger Aetznatronlösung unter Druck bei 180° verschmolzen, zunächst Protocatechusäure oder vielmehr das basische Salz der Protocatechusäure bildet. Durch weiteres Erhitzen auf 250° entsteht dann Brenzcatechinnatrium, das mit Salzsäure zerlegt wird. Eine dritte, ebenfalls von Baum zum Patent angemeldete Methode beruht auf der Darstellung von Brenzcatechinsulfosäure aus Alphaphenoldisulfosäure und Abspalten der Sulfogruppe aus ersterer. Die Alphaphenoldisulfosäure, welche durch Sulfuriren von Phenol bei 100—120° entsteht, wird mit Aetznatron bei 300° verschmolzen und die gebildete Brenzcatechinsulfosäure durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure in Brenzcatechin übergeführt.

Guajacolum purissimum crystallisatum (Guajacolum absolutum, nicht zu verwechseln mit dem sogenannten Guajacolum absolutum des Handels), bildet nach E. Merck[1]) farblose krystallinische Massen, die in Alkohol, Aether und Wasser löslich sind, bei 33° schmelzen und bei 205° sieden; das specifische Gewicht beträgt bei 0° 1,1534. Dieses synthetisch gewonnene Guajakol beginnt zu krystallisiren, sobald es auf 0° oder wenige Grade unter Null abgekühlt, mit einem Guajakolkryställchen versetzt wird. Nachdem dasselbe durch Aufstreichen auf abgekühlte Thonteller von den anhaftenden, nur geringfügigen Verunreinigungen getrennt ist, wird das so gereinigte Guajakol nochmals destillirt; es siedet constant vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 205° (Thermometer ganz im Dampf). Das chemisch reine, geschmolzene Guajakol wird schon bei Zimmertemperatur fest, und erwärmt sich, auf 0°

1) Ber. 1894, Jan.

abgekühlt, bei der Krystallisation so stark, dass die Temperatur auf 28° steigt; es schmilzt bei 33° (nach Béhal und Choay bei 28°). Versetzt man 2 cc einer 1 %igen alkoholischen Lösung mit 2 Tropfen einer 0,2 %igen wässerigen Eisenchloridlösung (aus 1 g sublimirtem Eisenchlorid, 499 g Wasser und wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure hergestellt), so tritt augenblicklich eine Blaufärbung ein, welche rasch durch Grün in Gelb übergeht; eine 1 %ige Lösung der weiter unten erwähnten Handelsmarke zeigte dieselbe Reaction. Behandelt man dagegen die 1 %igen wässerigen Lösungen in derselben Weise, so nimmt die aus krystallisirtem Guajakol hergestellte Lösung momentan eine Blaufärbung an, welche rasch madeirafarbig wird; die aus käuflichem Guajakol angefertigte Lösung färbte sich zwar auch blau, nahm aber dann nur eine schwache Gelbfärbung an. Mit der Concentration ändern sich diese Farbenreactionen in auffallender Weise. — In dem sogenannten Guajacolum absolutum des Handels wurde durch Abkühlen auf —10°, Einlegen eines Guajakolkryställchens, Abtrocknen der ausgeschiedenen Krystalle auf abgekühlten Thontellern der Gehalt an krystallisirendem Guajakol bestimmt. Es wurden 27 bezw. 30 % krystallisirtes Guajakol erhalten. Der wirkliche Gehalt wird etwas höher sein, da bei dieser Art der Bestimmung Verluste nicht zu vermeiden sind.

Das *reinste Guajakol,* welches bisher käuflich war und die Handelsbezeichnung „absolut rein“ trägt, ist, wie R. Seifert[1]) mittheilt, kein chemisch einheitlicher Stoff, sondern ein Gemenge von höchstens 90 % Guajakol mit Kreosol und anderen Phenolen. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erst bei starkem Abkühlen erstarrt es zu einem Krystallbrei. Schleudert man aus diesem abgekühlten Krystallbrei die Mutterlauge aus, so bleiben die reinen Guajakolkrystalle zurück[2]). Man erhält so aus unreinem Guajakol chemisch reines von folgenden Eigenschaften: Schmelzpunct 32°, bleibt über —2° leicht in überschmolzenem Zustande. Das überschmolzene, kalte Guajakol erstarrt sofort bei Zugabe eines Krystalls, wobei die Temperatur auf 27° steigt, Siedepunct 204 bis 205° (siehe hierüber auch die Angaben von E. Merck). Specifisches Gewicht des überschmolzenen Guajakols 1,149 bei 15° C. Das geschmolzene Guajakol lässt sich durch Zusatz einiger Tropfen Wasser oder Alkohol, welche sich darin auflösen, länger in flüssigem Zustande erhalten, analog der flüssig gemachten Carbolsäure. 2 cc des überschmolzenen Guajakols geben mit 4 cc chemisch reiner Schwefelsäure farblose Lösung (sogen. „absolut reines“ Guajakol giebt gefärbte Lösung); 2 cc des überschmolzenen Guajakols geben mit 2 cc Natronlauge vom spec. Gew. 1,3 klare Lösung, welche schnell zu weissem Krystallkuchen erstarrt; 2 cc des überschmolzenen Guajakols geben mit

1) Apoth. Ztg. 1894, 7.

2) Diese Methode zur Reinigung von Guajakol ist von der Firma Dr. F. von Heyden Nachfolger in Deutschland zum Patent angemeldet worden.

4 cc Glycerin vom spec. Gew. 1,19 keine Volumveränderung; 2 cc des überschmolzenen Guajakols brauchen 16 cc Petroleumbenzin zur Lösung (das sogen. „absolut reine" Guajakol nur 8 cc). Man wird also künftighin im Handel analog der flüssigen rohen und der krystallisirten reinen Carbolsäure auch ein flüssiges unreines und krystallisirtes chemisch reines Guajakol zu unterscheiden haben. Das flüssige unreine Guajakol führt jetzt die Handelsbezeichnung „absolut rein", spec. Gew. 1,117. Da die Bezeichnung „absolut rein" wohl immer im Sinne von „chemisch rein" aufgefasst werden wird, so ist sie geeignet, Irrthümer oder Täuschungen zu veranlassen. Es ist deshalb der Vorschlag gemacht worden, die bisherige Handelsbezeichnung „absolut rein" spec. Gew. 1,117, umzuwandeln in „sogenannt absolut rein", spec. Gew. mindestens 1,117. (Richtiger wäre es, die nicht chemisch reinen Sorten nach dem Procentgehalt zu handeln.)

G. Freyss[1]) bemerkt zu der Mittheilung von R. Seifert, dass der Krystallisationspunct einen besseren Anhalt für die Reinheit giebt als der Schmelzpunct. Wird reines Guajakol unter seinen Krystallisationspunct abgekühlt und dann mechanisch erschüttert, so krystallisirt es stets bei derselben Temperatur wieder aus, und zwar absolut reines bei 28,5°. Letzteres destillirt bei 738 mm Druck (Thermometer ganz im Dampf) bei 202,4°. Absolut reines Guajakol hat einen starken, eigenthümlichen Geruch und bildet dicke, mehrere cm lange glasglänzende, durchsichtige Krystalle, welche sich, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, schwach rosa färben, während sie im zerstreuten Tageslichte völlig farblos bleiben. Das Guajakol muss also vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

L. Wenghöffer[2]) weist darauf hin, dass die Darstellung des reinen krystallisirten Guajakols mit besonderen Schwierigkeiten keineswegs verknüpft ist. Kühlt man das sogen. reine flüssige Guajakol des Handels, das bekanntlich immer noch fremde Körper enthält, durch ein Kältegemisch aus Eis und Kochsalz ab, wobei die Temperatur des Guajakols sehr bald auf —20° sinkt, und bringt einige kleine Guajakolkryställchen in die Flüssigkeit, so wird letztere bald dick, trübt sich und erstarrt schliesslich zu einem weissen Krystallbrei, aus dem man durch Absaugen oder Schleudern in der Kälte die rein weisse Krystallmasse erhält. Der Schmelzpunct des so dargestellten Guajakols wurde zu 31° und der Siedepunct zu 203° bei 755 mm Druck ermittelt. Das wie angegeben dargestellte krystallisirte Guajakol ist schneeweiss, hat einen eigenthümlichen Geruch, den Verf. aber nicht wie Freyss als einen „starken", sondern eher als einen recht schwachen bezeichnen möchte, bleibt mit concentrirter Schwefelsäure farblos und besitzt zu Wasser das Löslichkeitsverhältniss 1:55. — Bei einer Kälte von —100° im Pictet'schen Laboratorium ausgeschiedenes Guajakol zeigte den Schmelzpunct 32°.

Wie aus den bisherigen Veröffentlichungen über Guajakol

1) Chem. Ztg. 1894, 566. 2) Pharm. Ztg. 1894, 298.

ersichtlich, werden Schmelzpunct und Siedepunct desselben von den Autoren sehr verschieden angegeben. Schmelzpunct: 28,5° (Béhal u. Choay; Thoms), 33° (Merck), 32° (Seyfert), 31°, besonders rein 32° (Wenghöffer). Krystallisationspunct: 28° (Merck), 27° (Seyfert), 28,5° (Freyss). Siedepunct: 205° (Béhal und Choay; Thoms; Merck), 204—205° (Seyfert), 202,4° (bei 738 mm Druck, Freyss), 203° (bei 755 mm Druck, Wenghöffer).

Einer Arbeit von H. Thoms[1]) über denselben Gegenstand entnehmen wir Folgendes: Wenn man auch im Allgemeinen annimmt, dass ein krystallisirter Körper für die chemische Reinheit ein besseres Criterium abgiebt als der nicht krystallisirte, und man daher krystallisirte Verbindungen den letzteren vorzuziehen pflegt, so weiss man doch hinlänglich, dass auch die krystallisirten Producte unter sich noch grosse Unterschiede hinsichtlich des Reinheitsgrades zeigen können. Das krystallisirte Guajakol macht hiervon keine Ausnahme. Man kann jedoch den Grad chemischer Reinheit bei den krystallisirten Guajakolen leichter und zuverlässiger bestimmen, als es bei den flüssigen Guajakolen der Fall ist, und schon aus diesem Grunde kann man der Einführung jener nur das Wort reden. Thoms hat kürzlich nachstehende drei Sorten einer vergleichenden Prüfung unterzogen: I. Guajacol chim. pur., point de cristallisation 28,5°. Fabriques de Thann et de Mulhouse. II. Krystallisirtes Guajakol von der Chem. Fabrik Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. III. Krystallisirtes Guajakol der Chem. Fabrik E. Merck in Darmstadt. Das specifische Gewicht des überschmolzenen Guajakols zeigte bei allen drei Sorten keine nennenswerthen Unterschiede. Es lag zwischen 1,1355 bis 1,1370 bei 18°. Der Schmelzpunct wurde im Capillarröhrchen im Wasserbade ausgeführt, und zwar in der Weise, dass Thermometer nebst Capillare in ein Wasserbad von 15° eingesenkt, und das Wasser langsam unter stetem Umrühren auf die Schmelztemperatur des Guajakols gebracht wurde. Letztere lag bei I 28,5°, II 28,5°, III 28,25°. Bei allen Präparaten fand Thoms seinen früheren Beobachtungen (s. Jahresber. 1892, 402) gemäss die Wasserlöslichkeit wie 1:50. In dieser eben erwähnten Veröffentlichung wies Thoms darauf hin, dass reines Guajakol sich in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen müsse, dass also weder die Angabe Marfori's, welcher die mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Rothfärbung als Charakteristicum für das Guajakol anführte, noch die Angabe Bongartz', Guajakol gebe mit Schwefelsäure eine Gelbfärbung, zutreffend, sondern darauf zurückzuführen seien, dass genannte Autoren kein Guajakol von der Reinheit eines krystallisirten Productes in Händen gehabt haben. Die Schwefelsäureprobe wurde in folgender Weise ausgeführt: 1 g Guajakol wurde in ein mit reiner concentrirter Schwefelsäure zuvor ausgespültes, mit Glasstöpsel verschliessbares Kölbchen gebracht und mit 10 g

1) Apoth. Ztg. 1894, 484.

concentrirter Schwefelsäure übergossen. I zeigte eine Rosafärbung der Flüssigkeit. II gab eine nahezu farblose Flüssigkeit (mit schwach Rosaschein). III gab eine deutlich rosa gefärbte Flüssigkeit. Nach 24 Stunden, der Belichtung ausgesetzt, war I nicht weiter verändert, II unverändert, III hatte sich dunkler gefärbt. Bei längerem Stehen traten allmälig dunklere Färbungen auf. Wurde das Guajakol im Wasserbade geschmolzen, so zeigte die geschmolzene Flüssigkeit nachstehende Eigenschaften: I röthlich gefärbt, klar, II farblos, klar, III röthlich gefärbt, undurchsichtig trübe. — Bei der Bestimmung des Siedepunctes destillirte I bei 203,85° (757,5 mm Druck), II bei 203,66 bis 203,85° (759,5 mm Druck), III bei 203,14 bis 204,19° (759,5 mm Druck). Die in den Fractionskölbchen hinterbleibenden Rückstände erstarrten nach dem Erkalten und Versetzen mit einem kleinen Krystall Guajakol vollständig. Von den Destillaten färbten sich I und III nach kurzer Belichtung rosa. — Die Bestimmung des Erstarrungspunctes wurde in der Weise ausgeführt, dass je 10 g Guajakol in ein unten zugeschmolzenes, nicht zu dünnwandiges, 1,25 cm lichte Weite zeigendes Glasrohr gebracht und in dasselbe ein in $^1/_4$ Grad getheiltes, justirtes Thermometer eingesenkt wurde. Das Guajakol wurde hierauf im Wasserbade bis auf einen übrig bleibenden kleinen Krystall geschmolzen, sodann in ein Wasserbad von ca. 10° eingesenkt und mit dem Thermometer lebhaft gerührt. Der Quecksilberfaden geht auf 26 bis 25° zurück und erhebt sich dann plötzlich wieder, während gleichzeitig die Ausscheidung des krystallisirten Guajakols erfolgt. Der Quecksilberfaden des Thermometers behält bei häufigerem Umrühren der erstarrenden Flüssigkeit seinen höchsten Stand, welcher als der Erstarrungspunct bezeichnet wird, während längerer Zeit bei. Der Erstarrungspunct war bei I 28,25°, II 28°, III 27°. — Thoms hat bereits früher nachgewiesen, dass aus krystallisirtem Guajakol hergestelltes Benzoylguajakol bei 59° schmilzt, also einige Grade höher, als in der Literatur für dieses Präparat verzeichnet ist. Es war nicht ausgeschlossen, dass sich in dem Schmelzpuncte der aus den verschiedenen Guajakolsorten hergestellten Benzoylguajakole kleine Unterschiede zeigen würden. 2,5 g Guajakol werden mit 12 g Kalilauge (15%ige) und 3 g Benzoylchlorid schwach erwärmt, um die Reaction einzuleiten. Nach dem Abkühlen wird mit 20 cc Wasser versetzt und filtrirt; der Rückstand wird wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen, und das beim Erkalten erstarrende Product aus Alkohol umkrystallisirt. Bemerkenswerthe Unterschiede zeigten sich bei den drei Guajakolen also nicht; der Schmelzpunct lag für I und II bei 58,5 bis 59°, für III bei 58,5°. — Es erschien nicht unmöglich, etwaige Temperaturdifferenzen in der Gefrierpunctserniedrigung der wässerigen Lösung der verschiedenen Guajakolsorten für eine Werthbestimmung derselben nutzbar machen zu können. Zu dem Zwecke wurde eine auf das genaueste eingestellte 1%ige wässerige Lösung des Guajakols im Beckmann'schen Apparat (Ph. C. 29,494) auf ihre Gefrierpuncts-

erniedrigung geprüft. Es liessen sich jedoch auf dem hundertstelgradtheiligen Thermometer Unterschiede hierbei nicht feststellen. Die Gefrierpunctserniedrigung betrug bei sämmtlichen Guajakolsorten 0,1575°. Thoms zweifelt nicht, dass bei Verwendung eines tausendstelgradtheiligen Thermometers und vor Allem bei Verwendung etwas stärkerer Concentrationen in anderen Lösungsmitteln sich Unterschiede auch hinsichtlich der Gefrierpunctserniedrigung bei den verschiedenen Guajakolsorten ergeben werden, wie es ihm überhaupt sehr wahrscheinlich ist, dass sich Reinheitsbestimmungen auch anderer Arzneikörper mit Hülfe der Gefrierpunctserniedrigung ihrer Lösungen werden ausführen lassen. — Thoms erachtet die Sorten I und II hinsichtlich ihrer Reinheit für nahezu gleichwerthig. Vor I zeichnet sich II bei gleicher chemischer Reinheit durch die Schönheit der grossen, farblosen Krystalle und deren geringen Geruch aus, während III sowohl hinsichtlich seiner chemischen wie physikalischen Eigenschaften jene beiden Präparate nicht erreicht.

Die *Reinigung des Guajakols durch starke Abkühlung* hat eine Arbeit von L. Wenghöffer [1]) zum Gegenstande, aus welcher der Schluss zu ziehen ist, dass käufliches flüssiges Guajakol durch Abkühlung auf —100° C. eine Reinigung in der Weise erfährt, dass die darin enthaltenen höher siedenden fremden Körper, welche die Lichtempfindlichkeit des käuflichen Guajakols und seine Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure bedingen, zur Abscheidung gelangen. Letztere bilden, in dieser Weise abgeschieden, eine braungelbe Flüssigkeit. Die aus 5 kg Riedel'schen Guajakols gewonnene Quantität reines, aber nicht krystallisirtes Guajakol betrug 4,559 kg und erwies sich wasserhell, stark lichtbrechend und von mildem, angenehmem Geschmack.

Guajakoljodoform. Die Zusammensetzung des von v. Mosetig in Anwendung gebrachten Guajakoljodoforms ist nach Pharm. Centralh. 1894, No. 3 folgende: Guajakol 4 Th., Jodoform 1 Th., Ol. Amygdal. rec. 1 Th. Im Dampfbade zu digeriren! Eine grössere Verdünnung mit Oel ist nicht zu empfehlen. Das Mittel wird zu Injectionen bei Gelenktuberkulose verwendet und zwar in Dosen von 0,5 bis höchstens 1,0. Letztere Gabe soll nicht überschritten werden dürfen, ohne höchst bedenkliche Zustände hervorzurufen [2]).

Guajakolglykolsäure und Salze derselben (Baryum- und Silbersalz) hat A. Cutolo [3]) dargestellt.

Neue Aether des Guajakols (Guajakolsuccinat und Guajakolphosphat) hat H. Dubois [4]) dargestellt und beschrieben.

Ueber die *desinficirende Wirkung des Guajakols* hat J. Kuprianow [5]) Untersuchungen angestellt. Auf die Details derselben

1) Pharm. Ztg. 1894, 576. 2) Pharm. Centralh. 1894, 37.
3) Gazz. chim. 1894, 1; Apoth. Ztg. 1894, 353. 4) L'Union pharm. 1894, Nov.; Apoth. Ztg. 1894, 951. 5) Centralbl. für Bakt. etc. XV, Nr. 24 und 25, 1894; Apoth. Ztg. 1894, 523.

kann hier nicht näher eingegangen werden, von den Resultaten interessirt es indessen, dass das Guajakol in allen Fällen schwächer wirkte, als die Carbolsäure und das Kresol, wenn es auch die den Versuchen unterzogenen Mikroorganismen sämmtlich nach gewisser Zeit zum Absterben brachte. Alkoholische Lösungen des Mittels wirkten, wie Verf. meint, ihres Alkoholgehaltes wegen, mikrobicider als wässerige.

Ueber einen *Fall von Guajakolvergiftung* bei einem 9 Jahre alten Mädchen, welches aus Versehen etwa 5 g Guajakol genommen hatte und am 4. Tage darnach gestorben war, berichtet O. Wyss [1]). Im Urin fanden sich Hämoglobin, Albumin, Gallensäuren, Cylinder, rothe Blutkörperchen und ein für die Krankheit unzweifelhaft eigenthümliches Sediment, welches sich bei der Untersuchung durch Egli hauptsächlich als das Kaliumsalz des (sauren) Guajakolschwefelsäureesters erwies. Es findet eine ähnliche Ausscheidung des Guajakols wie die des Phenols als $C_6H_5—O—SO_3K$ durch die Nieren statt. Erfahrungen, wie die eben mitgetheilten, lehren, dass das Guajakol ein stark wirkender Körper ist, dass dasselbe schwere Störungen im Organismus hervorruft und dass somit Grund genug vorliegt, mit diesem Mittel vorsichtig zu sein.

Darstellung von Amidoguajakol aus Nitroacet-o-anisidin. (D. R.-P. 76771 für Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin.) Wenn man das von Mühlhäuser beschriebene und aus dem Acet-o-anisidin leicht darstellbare Nitroacet-o-anisidin mit Alkalien kocht, so bildet sich unter Verseifung und Entweichen von Ammoniak in kurzer Zeit das in concentrirten Alkalien schwer lösliche Alkalisalz des Nitroguajakols. Dieses Nitroguajakol wird durch Reductionsmittel, z. B. durch Zinn und Salzsäure in das Amidoguajakol übergeführt. Die Base schmilzt unter Zersetzung bei 184° und löst sich in kaltem Wasser schwer. Der Schmelz- und Zersetzungspunct des salzsauren Salzes liegt bei 242°. Das Amidoguajakol bezw. dessen Salze sind zur Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln bestimmt.

Guajakol- und Kreosotcarbonat. Mit diesen beiden Präparaten erzielt man die reinen Wirkungen des Guajakols bezw. Kreosots, jedoch frei von allen Nebenwirkungen, frei von Giftwirkung und jeder Belästigung der Verdauungsorgane. Das Guajakolcarbonat bildet ein mikrokrystallinisches Pulver, und das Kreosotcarbonat eine klare, dickflüssige, hellbräunliche Masse, beide nahezu ohne Geruch und Geschmack. Das billigere Kreosotcarbonat ist so ungiftig, dass es in Gaben bis zu 20 g genommen werden kann; das sind Gaben, welche bei dem bisher gegebenen freien Kreosot unfehlbar den Tod herbeiführen würden. Das Kreosotcarbonat enthält 90% Kreosot [2]).

Kreosotcarbonat. Einer Veröffentlichung von Wilcox (Ge-

1) Deutsch. Med. Woch. 1894, Nr. 13 u. 14.
2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. 1894, Nr. 4.

schäftsmittheilung von Dr. v. Heyden's Nachf. in Radebeul) entnehmen wir über das im Jahresber. 1893, 398 erwähnte Kreosotcarbonat Folgendes: Das Mittel kann nach Wilcox in Form einer Emulsion, mit Eidotter hergestellt, angewendet werden. Der Athem riecht nach dem Gebrauch von Kreosotcarbonat, welches selbst ganz wenig riecht, stark nach Kreosot. Auch im Harn wird Kreosot ausgeschieden, 7 g Kreosotcarbonat in einem Tage genommen, können selbst am ersten Tage eine dunkelgrüne Färbung des Harns verursachen — ein Wink, die Gabe auf die Hälfte der bisherigen herabzusetzen. Das Kreosotcarbonat reizt weder den Magen noch den Darm; es erzeugt keine Diarrhöe und übt keinen Einfluss auf schon vorhandene Diarrhöe aus. Es ist nicht giftig. Da es 90 % Kreosot enthält, ist das Kreosotcarbonat quantitativ dem Kreosot so gut wie gleichwerthig. Für Kinder sind 15 bis 20 Tropfen (= 1 g) auf den Tag wahrscheinlich genügend, Erwachsene können 4 g bis 15 g (3 Kaffeelöffel voll) im Tag vertragen. Diese Dosen können unbedenklich überschritten werden.

Béhal und Choay[1]), welche sich die Erforschung des Kreosots sehr angelegen sein lassen, haben eine vergleichende *Untersuchung der Bestandtheile von Buchenholztheer- und Eichenholztheerkreosot* angestellt und gefunden, dass ersteres 40 %, letzteres 55 % Monophenole, ferner ersteres 25 %, letzteres nur 14 % Guajakol und endlich ersteres 35 %, letzteres 31 % Kreosol und Homokreosol enthalte. Das Carbonat des Kreosols schmilzt bei 143°, das des Homokreosols ist aber schwer in Aether löslich und schmilzt bei 108,5°. — Die Verfasser nehmen für das Homokreosol die Constitution $C_6H_3\begin{cases} C_2H_5 & (1) \\ O.CH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$ an; es wäre demnach als Aethylguajakol zu bezeichnen.

W. Brandes[2]) macht auf das Vorkommen einer Handelsmarke *Kreosot* aufmerksam, welche den Anforderungen des D. A.-B. nicht genügt und nur dazu beitragen könne, die gute Meinung von dem Heilwerth des Kreosots zu untergraben. Es besitzt ein zu niedriges specifisches Gewicht, nämlich 1,063 und hält die alkoholische Kaliprobe nicht, wodurch nachgewiesen ist, dass ihm die wichtigsten Bestandtheile des Kreosots: Guajakol und Kreosol, fehlen. Mit Collodium giebt es eine Gallerte und die Benzinbarytwasserprobe zeigt eine bläulich-schmutzige Färbung. Bei einer Neubearbeitung des Arzneibuches möge überdies das specifische Gewicht des Kreosots auf nicht unter 1,08 normirt werden, da ein solches Kreosot die Sicherheit biete, dass es reichlich Guajakol und Kreosol enthalte.

Bei dem Erfolge, welchen gegenwärtig das Kreosot, besonders in Form eines Klystiers gegeben, in der Therapie aufzuweisen hat, möge an dieser Stelle nachstehende Vorschrift zur Löslichmachung

1) Chem. Ztg. 1894, 884. 2) Apoth. Ztg. 1894, 301.

des Kreosots in Wasser Platz finden. P. Carles[1]) schlägt vor, um eine befriedigende Lösung des Kreosots in Wasser zu erzielen, 10 g desselben mit 80 g Panamaholztinctur und 60 g Wasser zu mischen. Die Mischung enthält in einem Esslöffel voll 1 g Kreosot gelöst, nicht etwa suspendirt und mischt sich mit jeder beliebigen Menge heissen oder kalten Wassers. Die Löslichmachung wird nicht durch den Alkoholgehalt bewirkt, sondern durch das im Panamaholze enthaltene Saponin. Kreosothaltige Klystiere, mit dieser Mischung bereitet, sollen sehr gut vertragen werden und denjenigen vorzuziehen sein, welche das Medicament nur emulgirt enthalten.

Chlorojodolipol ist nach dem Internat. pharm. Gen.-Anz.[2]) ein Chlorsubstitutionsproduct von Phenol, Kreosot und Guajakol, welches von Zambeletti in Mailand zu Inhalationen gegen chronische Leiden der Luftwege angewendet wird.

Acetonresorcin[3]) ist eine chemische Verbindung von 2 Molekülen Resorcin und 1 Molekül Aceton, da Aldehyde und Ketone sowohl mit den Alkoholen der Fettreihe als auch mit denen der aromatischen Reihe unter Wasserausscheidung sich verbinden. Mischt man 1 Th. Resorcin mit 2 Th. Aceton und fügt 1 Th. rauchende Salzsäure behufs Wasserentziehung hinzu, so scheidet sich ein ölartiges Product ab, das, entsprechend gereinigt, wasserfreie prismatische Krystalle liefert, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich, in Alkalien dagegen löslich sind.

Darstellung eines Dihydroresorcins. D. R.-P. 77317 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. In eine siedende wässerige Lösung von 100,0 g Resorcin werden unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure 5,0 g 2%iges Natriumamalgam eingetragen. Nach Entfernung von unverändertem Resorcin mittels Aethers wird angesäuert, filtrirt und der Lösung mit Aether das Dihydroresorcin entzogen, das nach dem Abdestilliren des Aethers als bald erstarrender Sirup hinterbleibt. Das Dihydroresorcin ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in wasserfreiem Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn sehr schwer löslich und bildet glänzende Prismen vom Schmelzpunct 104—106°. Seine wässerige Lösung reagirt stark sauer und zerlegt kohlensaure Salze. Es soll als Antisepticum und als Ausgangsmaterial für pharmaceutische Verbindungen gewerbliche Verwendung finden.

Darstellung von Kohlensäureestern des Brenzcatechins und seiner Monoalkyläther. D. R.-P. 72806 für Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul. Die Kohlensäureester des Brenzcatechins, seiner Monoalkyläther und des Homobrenzcatechinmethyläthers werden erhalten durch Behandlung dieser Phenole als solche oder in Form ihrer Salze mit Phosgen, eventuell im Druckgefäss und bei Gegenwart eines als Lösungsmittel dienenden indifferenten

1) durch Apoth. Ztg. 1894, 564. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 672.
3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1894.

Stoffes, wie Benzol: $2C_6H_4.OH.OC_2H_5 + COCl_2 = CO(OC_6H_4OC_2H_5)_2 + 2HCl$. Die so entstehenden Stoffe sind farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und zeichnen sich vor den freien Phenolen durch ihre neutrale Reaction, ihr indifferentes Verhalten gegen die Haut, durch das Fehlen von ätzenden Eigenschaften, von Geruch und Geschmack aus. Sie sind deshalb sehr brauchbare Arzneistoffe, welche im thierischen Organismus in Kohlensäure und die betreffenden Phenole zerlegt werden.

β-Resalgin (β-resorcylsaures Phenyldimethylpyrazolon) — Resorcylalgin. Werden nach A. Petit und A. Fèvre[1]) concentrirte wässerige Lösungen von 1 Mol. β-Resorcylsäure und 2 Mol. Antipyrin zusammengebracht, so scheidet sich sofort ein Oel aus, das allmälig erstarrt. Das Product stellt, nachdem es mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Essigäther umkrystallisirt worden ist, farblose, süsslich-sauer schmeckende, sauer reagirende Nadeln vom Schmelzpunct 115° dar; die Verbindung löst sich in 150 Th. kalten und in 20 Th. kochenden Wassers, ist leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther löslich, in Aether und Ligroïn unlöslich. Natronlauge führt die Verbindung in resorcylsaures Natrium und Antipyrin (nach französischer Lesart: Analgesin) über. Mit Phtalsäureanhydrid auf ungefähr 220° erhitzt, wird Fluoresceïn gebildet (Salipyrin giebt bei gleicher Behandlung einen gelblich-rothen Farbstoff). Vom Resopyrin (Resorcin-Antipyrin) ist das Resalgin durch den Schmelzpunct unterschieden.

c. Alkohole, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Benzoësäure. Die Schweizerische Pharmakopöe (III) lässt zur *Darstellung der Benzoësäure* jede zimtsäurefreie Benzoë verwenden, was entgegen der Ph. Germ III, die noch immer eine Siambenzoë verwendet wissen will, nach Ansicht von F. Lüdy[2]) als ein Fortschritt angesehen werden darf; giebt es doch seit mehreren Jahren im Handel eine aus Palembang (Sumatra) stammende Benzoë, aus welcher eine Säure dargestellt werden kann, deren Eigenschaften derjenigen aus Siambenzoë in nichts nachstehen. — Verschiedene *Prüfungen*, welche die Ph. Helv. III für die Benzoësäure angiebt, hält Verfasser dagegen für verfehlt. Zunächst soll die Säure am Platindraht mit Kupferoxyd erhitzt, der nicht leuchtenden Flamme keine blaugrüne Färbung ertheilen, widrigenfalls eine Chlorbenzoësäure vorliegen würde, d. h. eine Benzoësäure, die aus Benzotrichlorid dargestellt worden ist, und welcher immer geringe Mengen chlorirter Benzoësäure beigemengt sind. Beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kupferoxyd bilden sich indessen gewisse Mengen von Kupferbenzoat auch am Platindraht, welche die Flamme grün färben müssen, wodurch der Nachweis von

1) Chem. Ztg. 1894, 1094.
2) Schweiz. Woch. f. Pharm. XXXII. 1894, Nr. 6.

Chlor unmöglich gemacht wird. Das D. Arzneibuch lässt dagegen die Säure mit reinem Calciumcarbonat glühen und nach dem Lösen in Salpetersäure mit Silbernitrat versetzen, wobei sie eine opalisirende Trübung und damit die Anwesenheit geringer Mengen von Chlor gestattet, was mit den Ergebnissen bei der Sublimation der Säure aus Harz übereinstimmt. Auch die Prüfung mit Permanganat der Ph. Helv. III. ist der des D. Arzneibuches entgegengesetzt. Während hier eine Entfärbung des Permanganats gewünscht wird, als Beweis für die Anwesenheit brenzlicher, wirksamer Producte aus dem Harze, schreibt die schweizerische Pharmakopöe vor, dass eine Entfärbung nicht eintreten soll. Sie schliesst damit die aus Harz sublimirte Säure von der Verwendung aus, während sie andererseits nur solche angewendet zu wissen wünscht.

Den *Geruch der Benzoësäure* betreffend hebt J. Passy[1]) hervor, dass Benzoësäure zwar geruchlos ist, jedoch nur im krystallisirten Zustand; unter allen andern Umständen zeigt sie deutlich den Benzoëgeruch, eine Erscheinung, welche ihr Analogon darin findet, dass alle Parfüme geruchlos erscheinen, wenn sie bei der betr. Temperatur nicht merkbar flüchtig sind.

o-Benzoësäuresulfinid. Die Brauchbarkeit der von Remsen und Burton angegebenen Methode zur *Untersuchung des Handelssaccharins auf Para-Verbindung* (Grundlage: Benzoësäuresulfinid geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zunächst in o-Sulfaminbenzoësäure über und aus dieser entsteht bei weiterer Einwirkung von Salzsäure saures o-sulfobensoësaures Ammon, während p-Sulfaminbenzoësäure unter gleichen Bedingungen keine Veränderung erleidet) lässt nach Rudolf Hefelmann[2]) sehr zu wünschen übrig. Hefelmann hat deshalb einen anderen Weg zur Werthbestimmung eingeschlagen, welcher auf der Aufspaltung des Benzoësäuresulfinids mit Schwefelsäure beruht. Bei Verwendung einer Schwefelsäure von ganz bestimmter Concentration (70—73 %) und unter bestimmten Bedingungen wird das o-Benzoësäuresulfinid quantitativ in saures o-sulfobenzoësaures Ammon übergeführt, während die p-Sulfaminbenzoësäure nicht weiter zerlegt wird. Bestimmt man also im Filtrat der sich abscheidenden Parasäure den Ammoniakstickstoff, so erfährt man damit den im o-Benzoësäuresulfinid vorhanden gewesenen Stickstoff. Des weiteren fand Hefelmann, dass sich auch der Gesammtstickstoffgehalt der Saccharine und der Parasäure zuverlässig nach dem Kjeldahl'schen Verfahren bestimmen lässt. Die Ausführung der Analyse geschieht nach Hefelmann, wie folgt:

1. Parasäure-Bestimmung. 10 g Saccharin erhitzt man mit 100 cc Schwefelsäure von 57° Bé. 3 Stunden lang im lebhaft kochenden Wasserbade unter öfterem Umschwenken. Der mit Saccharin beschickte Kolben wird in das Wasserbad eingehängt. Die Aufspaltung des Benzoësäuresulfinids ist beendet, wenn eine stark mit Wasser verdünnte Tropfenprobe nicht mehr

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, 478; s. auch Pharm. Centralh. 1894, 604. 2) Pharm. Centralh. 1894, 105.

süss schmeckt. Nach vollständiger Zersetzung des Saccharins verdünnt man die saure Lösung mit dem gleichen Volum Wasser, lässt erkalten und über Nacht stehen. Chemisch reines Saccharin scheidet dann selbst nach wochenlangem Stehen keinen Niederschlag ab, Parasäure-haltiges dagegen scheidet schon nach 12stündigem Stehen eventuell nach Hinzufügen (Impfen) eines kleinen Kryställchens reiner Parasäure alle Parasäure aus. Bei sehr geringem Gehalte an Parasäure lässt man besser 2 bis 3 Tage stehen. Man saugt letztere ab und wäscht einmal mit wenig Wasser nach. Da das Filter durch die starke Schwefelsäure pergamentirt wird und schwer zu entsäuern ist, so spült man den Niederschlag vom Filter in ein Becherglas, sammelt ihn auf einem neuen Filter und wäscht ihn dort mit kleinen Mengen Wasser so lange aus, bis das Waschwasser frei von Schwefelsäure ist. Filter sammt Parasäure werden bei 100° getrocknet. Nach dem Trocknen lässt sich die Parasäure leicht quantitativ vom Filter lösen und wägen. Die Parasäure schmecke nicht süss, sondern sauer und gebe keine Schwefelsäurereaction. Der Schmelzpunct liege zwischen 270 bis 280°. — Hat man Gooch'sche Tiegel mit doppeltem Siebboden und Asbestpolster zur Verfügung, so kann die Parasäure hintereinander ausgewaschen werden und wird dann nach dem Trocknen in dem tarirten Gooch'schen Tiegel gewogen.

2. Saccharin-Stickstoff-Bestimmung. Man bringt das Filtrat von der Parasäure auf genau 500 cc, nimmt davon 50 cc entsprechend 1,000 g Saccharinpräparat, übersättigt mit gebrannter Magnesia und destillirt das Ammoniak, ohne zu kühlen, in 20 cc $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure über. Durch Zurücktitriren mit $^1/_4$-Normal-Kalilauge und Methylorange oder Rosolsäure als Indicator erfährt man den Ammoniakgehalt und berechnet daraus den Saccharin-Stickstoff. 100%iges Saccharin verlangt 7,67% N; 1% N entspricht daher 13,04% Saccharin.

3. Gesammt-Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl. Mittels eines dünnwandigen Gläschens wägt man 1,000 g Saccharin in den Kjeldahl-Zersetzungs-(Rund-) Kolben ein und erhitzt darin mit 25 cc concentrirter Schwefelsäure und 0,5 g Quecksilber zwei volle Stunden lang zum Sieden. Nach dem Erkalten spült man die mit Wasser verdünnte Lösung in einen Literkolben, verdünnt auf 250 cc, setzt überschüssige Natron- und Kalilauge (N-frei) hinzu und 3 g N-freien, ausgewaschenen Zinkstaub (oder überschüssige Kaliumsulfidlösung) und destillirt das Ammoniak durch einstündiges Kochen wie unter 2) in 20 cc $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure über.

Die unter 2) und 3) beschriebenen Verfahren genügen zur Charakterisirung eines Handelssaccharins vollständig, so dass man für praktische Zwecke eine gewichtsanalytische Parasäure-Bestimmung umgehen kann.

Aus der analytischen Gegenüberstellung der Saccharine „Heyden" und der Saccharine „Fahlberg" zieht Hefelmann den Schluss, dass die Heyden'schen Präparate weniger, bezw. gar keine nicht süssende Parasäure und mehr reines Saccharin enthalten als die Fahlberg'schen Präparate. Neben Parasäure führen aber letztere noch geringe Mengen eines stickstoffärmeren oder stickstofffreien Körpers, der in den Saccharinen „Heyden" nicht angetroffen wird. Wegen der Kostbarkeit des Materials konnte dieser Körper nicht isolirt und näher charakterisirt werden.

Die Hefelmann'sche Methode zur Untersuchung der Saccharine hat E. Crato[1]) sehr geeignet gefunden; nur wurden in der Ausführung einige Aenderungen vorgenommen, nämlich der Gesammtstickstoff, welcher zur Beurtheilung der Präparate auch festgestellt werden muss, wurde nach dem von Gunning modificirten Kjeldahl'schen Verfahren bestimmt und ferner sämmtliche Ammoniak-

1) Pharm. Centralh. 1894, 725.

bestimmungen mit Hülfe von $^1/_{10}$-Normallösungen auf jodometrischem Wege ermittelt.

Zur Gesammtstickstoffbestimmung werden demnach 0,5 g Saccharin mit ca. 10,0 g Kaliumsulfat und 15,0 cc concentrirter Schwefelsäure in der bekannten Weise verbrannt. Nachdem die Lösung farblos geworden, was bisweilen mehrere Stunden währte, wurde zu der heissen Mischung gepulvertes Kaliumpermanganat in sehr kleinen Portionen bis zur bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit hinzugegeben. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ueberführung in den Destillationskolben wurde mit Kalilauge (3 Kalihydrat und 7 Wasser) übersättigt und das freigewordene Ammoniak in 50 cc $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung zurücktitrirt. Die auf die letztere Weise gefundenen Stickstoffprocente geben mit 13,04 multiplicirt den Gehalt des Präparates an Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure, dem eigentlichen Süssstoff an. — Die nicht süssende Parasulfaminbenzoësäure erhält man erstens durch Wägen des oben erwähnten, beim Absaugen verbleibenden Rückstandes. Diese Resultate fallen jedoch, da die Parasäure in den Waschwässern nicht unlöslich ist, zu niedrig aus. Falls nun die Präparate keine anderen Stickstoffverbindungen als die beiden erwähnten Sulfaminbenzoësäuren enthalten, ist es demnach richtiger, die Parasäure aus der Stickstoffdifferenz zu berechnen, die sich ergiebt, wenn man den Imidstickstoff von dem Gesammtstickstoff abzieht. Die Differenz mit 14,35 multiplicirt ergiebt den Gehalt an Parasäure.

Crato fand bei Untersuchung der „500 mal süsser als Zucker“ bezeichneten Saccharine, dass das Saccharin von Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon, als das beste anzusehen ist, da es einen Gehalt an Benzoësäuresulfinid von 98,582 % besitzt (Schmp. constant 223,5° C.), während das v. Heyden Nachfolger nur einen Gehalt von 94,022 % (Schmp. 215—222° C.) und dasjenige von Fahlberg, List & Co. einen solchen von 89,985 % (Schmp. 212—222° C.) aufzuweisen hat; ferner geht aus der Aufstellung hervor, dass in dem Saccharin Gilliard, P. Monnet & Cartier sämmtlicher Stickstoff als Sulfinidstickstoff vorhanden ist, dass also das Präparat als reines Benzoësäuresulfinid, als reinstes Saccharin anzusehen ist. Auch von den mit „300 mal so süss als Zucker“ bezeichneten Saccharinen ist das französische Präparat das sulfinidreichste, nämlich 68,186 gegen 65,360 bezw. 57,270 %. — Ferner wurden Versuche angestellt, ob es auch gelingt, mit weniger Material eine genügende, für pharmaceutische Zwecke geeignete Prüfung des Saccharins vorzunehmen.

Es wurden annähernd 0,5 g (durch Zurückwiegung genau gewogen) in ein Reagensglas von circa 20 mm Weite gebracht und mit 6 cc einer circa 71 %igen Schwefelsäure (etwa 77 offic. Schwefelsäure und 23 Wasser) versetzt und 3 Stunden im Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt. Das Product wurde über Nacht stehen gelassen, dann ohne zu filtriren mit Wasser gemischt und in den Destillationskolben übergeführt. Nachdem der Apparat zusammengestellt und 50 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure vorgelegt war, wurde mit einem Brei von gebrannter Magnesia schwach alkalisch gemacht und der Kolben schnell mit dem Kühlapparat verbunden. Ein grosser Ueberschuss von Magnesia ist zu vermeiden, weil sonst in der bei der Destillation zurückbleibenden schlammartigen Masse leicht Ammoniak festgehalten wird. Es genügt vollkommen, die Lösung schwach alkalisch zu machen, da in praxi immer kleine Magnesiaklümpchen mit eingeführt werden, die sich erst beim Kochen der Mischung zertheilen resp. in Action treten. Hierauf wurde bis auf einen geringen Rückstand, so dass an der Seite Krystalle ausschossen, abdestillirt, dann durch das Trichterrohr noch einige Cubikcentimeter Wasser zugelassen, wodurch der Brei noch einmal verflüssigt wird, und schliesslich

diese überdestillirt. Bevor die paar Cubikcentimeter Wasser zugelassen werden, ziehe man den Vorstoss aus der Schwefelsäure, um ein Zurücksteigen zu vermeiden. Das Kühlrohr wird schliesslich mit Wasser ab- und ausgespült (das Spülwasser selbstredend mit der Schwefelsäure vereinigt) und die überschüssige Säure mit $^1/_{10}$-Thiosulfat zurücktitrirt.

Es ist also dasselbe Verfahren wie oben, nur mit kleineren Mengen und Umgehung der Filtration. Die erhaltenen Resultate stimmten bei den fünfhundertfach süssenden Präparaten mit den obigen so gut wie vollkommen überein; eine weniger günstige Uebereinstimmung wurde mit den dreihundertfach süssenden erzielt. Der Grund für die Differenz ist zur Zeit noch unbekannt. — Ein für Arzneizwecke zu verwendendes Saccharin (500mal süssend) schmecke mit 100000 Theilen Wasser verdünnt, noch süss. Der Schmelzpunct liege bei x°. (Aus naheliegenden Gründen ist die Normirung offen gelassen). Das Präparat sei frei von Ammoniakverbindungen. Der Gesammtstickstoff übersteige nicht 7,66 % und betrage nicht weniger als 7,50 %. An Benzoësäuresulfinid seien mindestens 90% enthalten, was einem Imidstickstoffgehalt von 6,90 % entspricht. (Hoffentlich gelingt es den deutschen Firmen bald, den Sulfinidgehalt in ihren Präparaten zu erhöhen, so dass dann ein Mindestgehalt von 95 % Saccharin gefordert werden kann. Bisher erfüllt nur das französische Präparat mit rund 98,6 % Saccharin diesen Wunsch).

Salicylsäure. Nach einem neuen der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin patentirten Verfahren zur *Darstellung der Salicylsäure* wird die feine Vertheilung der Reactionsmasse bei der Darstellung der Salicylsäure nicht mehr durch einen Ueberschuss von Potasche, sondern durch einen Zusatz von Kieselguhr bewirkt und nur 1 Mol. Potasche auf 2 Mol. Phenol angewendet. Die Einwirkung der Kohlensäure geschieht dann bei 120 bis 160°, wonach beim Ansäuern die Salicylsäure direct rein ausfällt, weil der Kieselguhr die Verunreinigungen zurückhält [1]).

Stockvis [2]) hat nachgewiesen, dass *Salicylsäuren verschiedenen Ursprungs verschiedenartig auf den thierischen Organismus einwirken,* und hat zu diesem Zwecke natürliche Salicylsäure aus dem Oele von Gaultheria procumbens und künstliche Salicylsäuren (Phenolsalicylsäure, Anthranilsalicylsäure) in Gestalt ihrer Natriumsalze angewendet. Während sich die künstlichen Säuren hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung fast identisch erwiesen, zeigte die natürliche eine bedeutend mildere Wirkung. Dieses Vorzugs wegen empfiehlt Stockvis die natürliche Salicylsäure zur Anwendung und schliesst sich somit der Ansicht alter Therapeuten, unreine Substanzen nicht in allen Fällen durch die chemisch reinen zu ersetzen, an.

Aus einer preisgekrönten Arbeit von M. Barthe [3]) mögen

---

1) Chem.-Ztg. 1894, Nr. 71. 2) Wiener Med. Presse 1894, Nr. 32; ausführliches Referat in Pharm. Ztg. 1894, 577. 3) Arch. de med. et de pharm. milit. 1894, Nr. 2; über die Bestimmung der Alkaloïdsalicylate und der Salicylsäure in Verbandstoffen s. Alkaloïde und Galenische Präparate.

hier folgende Mittheilungen über eine neue Methode zur *Bestimmung der Salicylsäure und der Salicylate* Platz finden.

a) Salicylsäure. Als Ausgangspunct für die weiteren Arbeiten diente das bekannte Verfahren, nach welchem die in heissem Wasser gelöste Salicylsäure unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator acidimetrisch mit Normalnatronlauge bestimmt wird. Dieser so ihrem Gehalt nach genau bekannten Lösung von Natriumsalicylat wurden 2 cc Salzsäure zugesetzt. Demnächst wurde die Flüssigkeit bei einer Temperatur von 50—60° C. zur vollständigen Trockne verdunstet und so lange erwärmt, bis keine Dampfentwicklung mehr stattfand. Der in 50 cc heissem Wasser aufgenommene Rückstand wurde wiederum mit Natronlauge titrirt und zwar mit dem gleichen Ergebniss wie beim ersten Male. Es war somit erwiesen, dass sich bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur alle freie Salzsäure verloren gegangen war. In sieben untersuchten Proben wurde als höchster Gehalt in einer krystallisirten Säure 99,36%, als niedrigster Gehalt in einer amorphen Waare 95,91% reiner Säure gefunden.

b) Alkalisalicylate. Nach der unter a) angegebenen Methode, d. i. Zersetzung des Salicylats mit Salzsäure, Entfernung der überschüssigen Salzsäure durch Erwärmen bei 50—60° C., Bestimmung der freien Salicylsäure in dem mit heissem Wasser aufgenommenen Rückstand durch Normalnatronlauge, lassen sich Kalium-, Natrium- und Lithiumsalicylat bestimmen. Durch eine kleine Modification der Methode lässt sich ausser der Säure aber auch die Base bestimmen. Zu diesem Zwecke entfernt man die zur Hervorrufung der Endreaction nöthige schwach alkalische Reaction mit einer Spur an einem Glasstabe befindlicher Salpetersäure und titrirt alsdann die Lösung mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung nach dem Mohr'schen Verfahren unter Verwendung von chromsaurem Kalium als Indicator. 1 cc Normallauge zeigt 0,0138 g Salicylsäure an, 1 cc $^1/_{10}$ Normalsilberlösung zeigt 0,0039 g Kalium, 0,0023 g Natrium und 0,007 g Lithium an. (Bei Anwendung des Verfahrens auf salicylsaures Ammonium wird als Indicator nicht Phenolphtaleïn, sondern Lackmustinctur verwendet. Zur Bestimmung des Ammoniaks kann diese mit Lackmustinctur versetzte Lösung nicht dienen, sondern man sättigt eine zweite Lösung mit der aus der ersten Bestimmung her bekannten Menge Normallauge und titrirt dann mit der Silberlösung.) Von den untersuchten Proben salicylsauren Natriums enthielten die krystallisirten zum grösseren Theil einen geringen Ueberschuss an freier Säure, waren aber im Uebrigen sehr rein, während die amorphen alkalisch waren und 2—3% Feuchtigkeit enthielten.

c) Salicylate der alkalischen Erden. In den Salicylaten des Calciums, Strontiums, Baryums und Magnesiums lassen sich Säure und Base in der zu a) und b) angegebenen Weise bestimmen.

Die *neutralen Erdalkali-Salicylate* lassen sich, selbst auf kaltem Wege, auch von dem Apotheker leicht dadurch herstellen, dass man äquivalente Mengen Salicylsäure und des betreffenden Erdalkalicarbonats (oder Hydroxyds) mit wenig Wasser zusammenreibt bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung. Die Masse wird in Tabletten geformt oder in dünnen Schichten ausgebreitet und an der Luft getrocknet. Die so erhaltenen Salicylate sind in Wasser leichter löslich, als die durch Eindampfen und Krystallisation gewonnenen. Für die Darstellung des *Magnesiumsalicylates* giebt M. Barthe (ebenda) folgende Vorschrift: Acidi salicyl. 5,5, Magn. carbon. 2,4 oder Magn. ust. 0,8, Aqu. destill. 10,0. Das nach dieser Vorschrift bereitete Salicylat reagirt nach Angabe des Verfassers neutral, während die Präparate des Handels meist sauer reagiren. Nach Fischer (Die neueren Arzneimittel 1894) muss sogar überschüssige freie Säure zugesetzt werden, um klar lösliche

und haltbare Präparate zu erhalten. Der Gehalt an Salicylsäure in diesem nach obiger Vorschrift bereiteten Präparat, dem ausser den 4 Molekülen Krystallwasser noch etwa 3 % Wasser anhafteten, betrug 72,48 % gegenüber dem berechneten von 74,6 %. Bei den Handelspräparaten wurde als Säuregehalt 82,84 %, bezw. 80,73 % und 77,28 % gefunden. Die neutralen Salicylate des Calciums und des Strontiums lassen sich in der gleichen Weise herstellen. — Die Existenz der *basischen Erdalkalisalicylate* wird vom Verfasser auf Grund seiner Untersuchungen bezweifelt. Abgesehen von den grossen Abweichungen im Gehalt an Säure, die die verschiedenen Handelspräparate zeigen, spricht gegen die wirkliche Existenz dieser basischen Verbindungen der Umstand, dass das eine Aequivalent der Base unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft allmälig in Carbonat übergeführt wird, so dass bei der Behandlung mit Wasser nur etwas neutrales Salz und kaustische Base in Lösung geht.

Der bekannten Erscheinung, dass Borax und Borsäure die *Löslichkeit der Salicylsäure* vermehren, ist P. Adam [1]) auf den Grund gegangen und hat untersucht, ob in diesem Falle die Entstehung einer chemischen Verbindung die leichtere Löslichkeit bedinge. Er hat Borsäure und Natriumsalicylat in äquimolekularen Mengen längere Zeit in Wasser gekocht und dabei eine amorphe Substanz erhalten, welche er für Natriumborsalicylat anspricht. Derselben soll die Formel $C_6H_4\langle{}^{OBoO}_{CO_2Na}$ oder

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}O.BoO.ONa\\ \quad\;|\\ COO\end{array}\right.$$

zukommen.

Borsalicylat, ein ungiftiges, in Wasser lösliches Antisepticum, wird nach L. Bernegau [2]) aus zwei Molekülen (676 Gew.-Th.) Natriumsalicylat und vier Molekülen (124 Gew.-Th.) Borsäure in folgender Weise gebildet. Das Natriumsalicylat wird fein pulverisirt und mit Borsäure und Wasser auf das Innigste verrieben. Die Masse wird bald hart, dann getrocknet und fein pulverisirt. Das Mittel dient zur Bereitung von Borsalicylcrême und Borsalicylgaze nach folgenden Vorschriften:

Borsalicylcrême.

20,0 Borsalicylat,
40,0 Arnicaglycerin (1 Th. Arnicablüthen wird mit 9 Th. Glycerin acht Tage erschöpft),
18,0 Lanolin oder Adeps lanae,
22,0 Vaselin. American.

M. f. Unguent.

Borsalicylgaze 10 %.

150,0 Borsalicylat löse in
1500,0 Aq. fervid., imprägnire mit
75,0 Glycerin,
1000,0 reine hydrophyle Gaze.

Man lässt 1/4 Stunde einwirken, presst langsam aus und trocknet auf Holzstäben.

1) Bullet. Soc. Chim. Paris 1894, 204. 2) Pharm. Ztg. 1894, 801.

Borsalicylglycerin. Borsäure und Salicylsäure lösen sich bekanntlich beim Erwärmen in grossen Mengen in Glycerin, erstarren aber beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Erwärmt man nun diese Mischung von Neuem bis zum Sieden und fügt eine geringe Menge von gebrannter Magnesia zu, so bleibt die Mischung nach der Abkühlung völlig klar und lässt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen. Dieses Borsalicylglycerin enthält also Borsäure und Salicylsäure in einem Maasse gelöst, wie man diese auf anderem Wege nicht erreichen kann, ohne dass die antiseptischen Eigenschaften durch Ueberführung der Säuren in neutrales oder basisches Salz abgenommen haben. Die Vorschrift lautet: 10 Acidum boricum, 10 Acidum salicylicum, 10 Aqua destillata, 40 Glycerinum bringt man in einem Kolben zum Sieden, fügt hinzu 1 Magnesia usta und lässt bei mässigem Feuer das Gesammtwasser verdampfen, so dass nach dem Erkalten 50 Borsalicylglycerin resultiren [1]).

Cadmiumsalicylat lässt sich durch Einwirkung von Salicylsäure in heisser wässeriger Lösung auf frisch gefälltes Cadmiumhydroxyd oder auf Cadmiumcarbonat oder durch Umsetzung von Baryumsalicylat und Cadmiumsulfat darstellen, am leichtesten und reinsten nach einem der beiden erstgenannten Verfahren. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeiten scheidet sich der grössere Theil des Salicylats ab. Beim Abdampfen der Mutterlaugen ist zu beachten, dass die Temperatur nicht über 60° hinausgeht. Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Das reine Cadmiumsalicylat stellt weisse glänzende Krystalle von süsslich adstringirendem Geschmack dar. Der Schmelzpunct liegt über 300°. Das Salz löst sich in 24 Th. Wasser von 100°, in 68 Th. Wasser von 23° und in 90 Th. Wasser von 0°. Alkohol und Aether lösen in der Wärme mehr als in der Kälte. Glycerin löst dasselbe sehr leicht sowohl in der Kälte, als in der Wärme. Chloroform und Benzin bewirken keine Lösung. Lackmuspapier wird von der Lösung leicht geröthet. Das Salz entspricht der Formel $(C_6H_4OHCOO)_2Cd$ und enthält in reinstem Zustand 29 % metallisches Cadmium. P. Cesaris [2]) regt an, das Cadmium in dieser seiner Verbindung mit Salicylsäure therapeutisch bei Augenerkrankungen etc. zu verwenden.

Lithiumsalicylat. Zur Darstellung vermischt man nach B. Fischer [3]) 37 Th. Lithiumcarbonat mit 138 Th. Salicylsäure unter Zusatz von verdünntem Alkohol und erwärmt. Nach Beendigung der Reaction prüft man mit Lackmuspapier, fügt noch so viel Salicylsäure zu, dass deutlich saure Reaction wahrzunehmen ist, und bringt rasch zur Trockne. Nur sauer reagirende Präparate fallen ungefärbt aus.

Natriumsalicylat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches brachte

1) Répert. de Pharm. 1894, 487. 2) Bolletino Chim. Farm. 1894, 417. 3) Pharm. Kalender 1895. 4) Apoth. Ztg. 1894, 196; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

folgende Fassung für den Artikel *Natrium salicylicum* in Vorschlag:

Weisse, geruchlose, „auch nach längerem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen keinen unangenehmen, stechenden Geruch zeigende", krystallinische Schüppchen von süss-salzigem Geschmacke.

„Das Salz löst sich" in 0,9 Theilen Wasser, sowie in 6 Theilen Weingeist. Erhitzt giebt „es" einen kohlehaltigen, mit Säuren aufbrausenden, die Flamme gelb färbenden Rückstand. Die nicht zu sehr verdünnte wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure weisse, in Aether leichtlösliche Krystalle ab; sie wird durch Eisenchloridlösung, selbst in starker Verdünnung (1 = 1000), blauviolett gefärbt.

Die wässerige Lösung des Salzes (1 = 2) sei farblos, nach „längerem" Stehen höchstens schwach röthlich sich färbend, und reagire schwach sauer. Von Schwefelsäure muss das Salz ohne Aufbrausen und ohne Färbung „oder nur sehr schwach gelblich gefärbt" aufgenommen werden.

Die wässerige Lösung des Salzes (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden.

„Werden 5 Decigramm des Salzes in 10 cc Wasser gelöst, der Lösung alsdann 10 cc Weingeist und 10—12 Tropfen Salpetersäure zugesetzt, so darf diese Mischung" durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Begründung: Die beiden Formen des Salzes — krystallinische Schüppchen und weisses Pulver — sind nicht gleichwerthig, erstere ist wasserfrei, letztere wasserhaltig. Da sie durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten ist, zeichnet sich erstere Form auch durch grössere Reinheit aus und ist deshalb — wie auch in der Pharm. Germ. II — ausschliesslich vorgeschlagen. Die Vorschrift für die Prüfung des Salzes auf Chlorverbindungen hat eine genauere Fassung erfahren.

Quecksilbersalicylat. Zur *Bestimmung der Salicylsäure und des Quecksilbers* in dieser Verbindung ist nach M. Barthe (s. S. 444) der folgende Weg eingeschlagen: 0,336 g (= $^1/_{1000}$ des Aequivalentgewichts) werden in 20 cc $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge gelöst. Der Lösung fügt man 4—5 g Salzsäure zu und lässt bei 40—45° C. zur Trockne verdunsten. Der Rückstand soll weiss sein. Zeigen sich in demselben rothe oder gelbe Flocken, so ist die Temperatur zu hoch gegangen oder das Trocknen zu lange fortgesetzt. Der Trockenrückstand, bestehend aus freier Salicylsäure, Quecksilberchlorid und Kaliumchlorid, wird in 40 cc einer $^1/_5$ Normal-Kaliumjodidlösung, von der 1 cc 0,01 g Quecksilber entspricht, gelöst. Man setzt einen Tropfen Phenolphtaleïn zu und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter multiplicirt mit 0,0136 ergiebt den Gehalt an Salicylsäure. — Man entfernt die gelinde Rothfärbung der Flüssigkeit mit einer Spur sehr verdünnter Salzsäure und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Quecksilberchloridlösung = 13,55 g : 1000 cc, bis der auftretende rothe Niederschlag nicht wieder gelöst wird. 1 cc der Quecksilberchloridlösung entspricht 1 cc der Kaliumjodidlösung. Angenommen, es seien bis zur Entstehung des bleibenden rothen Niederschlages 21,5 cc verbraucht, so entfallen auf das aus dem Salicylat entstandene Quecksilberchlorid 40—21,5 = 18,5 cc $^1/_5$ Normal-Kaliumjodidlösung = 0,185 Quecksilber. Der theoretische Gehalt beträgt 0,2 Quecksilber.

Wismuthsalicylate. Fritz Lüdy[1]) wendet sich gegen den von der Firma Dr. F. von Heyden Nachf. gemachten Vorschlag der *Prüfung des Wismuthsubsalicylats auf ungebundene Salicylsäure* (s. Jahresber. 1893, 411). Verschiedene Proben des Präparates aus der Heyden'schen Fabrik selbst hielten die von dieser Fabrik vorgeschlagenen Prüfungen nicht aus. Nach Lüdy kann basisches Wismuthsalicylat als neutral reagirender Körper nur dann angesprochen werden, wenn bei der Prüfung desselben ausdrücklich angegeben würde, dass man es mit Alkohol anzureiben und sofort auf Lackmuspapier aufzutragen habe. Zur Untersuchung der Frage, wie hohe Anforderungen an das Präparat gestellt werden können, hat L. frisch dargestelltes und feinstes Wismuthsalicylat mit heissem Wasser tagelang ausgewaschen, ohne auf dem Puncte anzulangen, wo das abfliessende Waschwasser nicht nur nicht mehr sauer reagirt, sondern auch mit Ferrichlorid keine Salicylsäurereaction mehr erkennen lässt. Es geht daraus hervor, dass eine successive Zersetzung des basischen Salzes durch heisses Wasser stattfindet, was auch durch den fortwährend wechselnden Wismuthoxydgehalt des auf dem Filter verbleibenden Salzes bewiesen wurde. Aus diesen Gründen hielt es Lüdy für zweckmässig, Bism. subsalicylic. weder im wässerigen, noch im alkoholischen oder ätherischen Auszuge mit Eisenchlorid zu prüfen, sondern es damit genügen zu lassen, eine Probe mit Wasser anzureiben und das Filtrat mit empfindlichem Lackmuspapier zu untersuchen. In dieser Weise würde man im Stande sein, sehr geringe Mengen freier Salicylsäure noch nachzuweisen, da nach Vulpius eine wässerige Lösung von Salicylsäure 1:20000 blaues Lackmuspapier innerhalb weniger Secunden noch deutlich röthet, während mit Eisenchlorid Lösungen von 1:100000 noch violette Färbungen geben. Lüdy meint, dass auf diese Weise der Prüfung auf freie Salicylsäure mit der in der Praxis erreichbaren Reinheit einerseits und der Eigenschaft des Bism. subsalicyl., nach und nach Salicylsäure abzuspalten, andererseits Rechnung getragen sei.

Die *Bestimmung der Salicylsäure im Wismuthsalicylat* geschieht nach M. Barthe (s. S. 444) wie folgt: 1 g Salicylat wird mit 4 g Natriumcarbonat und 25 g Wasser in einer Schale aufgekocht und einige Stunden stehen gelassen. Man verdünnt die Mischung alsdann auf 100 cc, filtrirt und bestimmt in 20 cc des Filtrats die Säure nach dem auf Seite 445 zu a) und b) angegebenen Verfahren. Die Basen in den Salicylaten dieser Gruppe werden auf dem Wege der Einäscherung unter Zusatz von Ammoniumnitrat bestimmt.

Die *qualitative und quantitative, besonders den Wismuthgehalt betreffende Prüfung der Wismuthsalicylate verschiedener Provenienz und Ausarbeitung einer einfachen, ein constant zusammengesetztes Präparat liefernden Bereitungsvorschrift;* von Ludwig Wol-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, Nr. 26.

mann[1]). Aus den Literaturangaben, der Untersuchung der Handels-Fabrikate und der selbstdargestellten Präparate ergiebt sich die Thatsache, dass im Handel zwar reine Präparate, jedoch von stark schwankendem Wismuthgehalt erhältlich sind, und dass ein chemisch reines Bismutum salicylicum basicum mit einem Gehalt von constant 64,65 % Bi_2O_3, nicht über 0,2 % freie Salicylsäure enthaltend, frei von Subnitrat, mit neutraler Reaction und charakteristischer Krystallform darstellbar ist, dessen Gewichtsverlust bei 110° 0,3 % nicht überschreitet. Eine Darstellungs- und Prüfungsvorschrift für ein solches Präparat formulirt Verfasser wie folgt:

25 Th. grob gepulvertes Wismuthmetall werden in auf 75—90° erhitzte 125 Th. Salpetersäure (vom specifischen Gewicht 1,2) ohne Unterbrechung in kleinen Mengen eingetragen, und die gegen Ende des Erhitzens schwächer werdende Einwirkung der Säure durch verstärktes Erhitzen bis zum Sieden unterstützt. Nach mehrtägigem Stehen wird die Flüssigkeit abgegossen und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle werden mehrmals sorgfältig mit salpetersäurehaltigem Wasser abgespült und nach völligem Abtropfen der Mutterlauge 48,6 Theile der Krystalle in nahezu 200 Theilen verdünnter Essigsäure gelöst, die rasch filtrirte Lösung mit Ammoniakflüssigkeit bis zur bleibenden alkalischen Reaction versetzt. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird die Flüssigkeit abgezogen und durch öfteres Aufgeben von destillirtem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe der Waschflüssigkeit, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, mit einem Stückchen Zink und einigen Tropfen Jodzinkstärkelösung versetzt, keine blaue Färbung mehr erleidet. Dann wird der Niederschlag in einer Porzellanschale mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, mit 18,8 Theilen Salicylsäure versetzt und auf dem Wasserbad unter bisweiligem Umrühren einige Zeit erwärmt, bis sich die bläulichweisse Farbe der Mischung in gelblichweiss verändert hat. Das Präparat wird sodann auf einem Leinentuch gesammelt, stark ausgepresst und bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. (Die Ausbeute beträgt 34—36 Theile.)

Weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser unlöslich, welches auf befeuchtetes blaues Lackmuspapier gestreut, demselben keine rothe Färbung, selbst nicht beim Zerreiben des Präparates mit einem Glasstab, ertheilen darf. Mit Wasser geschüttelt und mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 = 50) versetzt, entsteht eine intensive Violettfärbung. Wird das Präparat stark geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, so entsteht ein weisser Niederschlag. Mit Natronlauge oder Kalilauge gekocht, lässt das Präparat einen anfänglich gelblichen, später orangerothen Niederschlag fallen, während die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, weisse Nadeln abscheidet.

Der wässerige Auszug des Präparates sei ohne Einwirkung auf blaues Lackmuspapier und gebe mit einigen Tropfen verdünnter Eisenchloridflüssigkeit (50 = 1) keine violette Färbung.

Bei 110° getrocknet, verliere das Präparat nicht über 0,3 Theile von 100 Theilen an Gewicht. Wird 1 g des Präparates mit Aether geschüttelt und das Filtrat bei lauer Wärme verdunstet, so soll es einen unwägbaren Rückstand (nicht über 0,003 g) hinterlassen. Werden 0,3 g des Salzes mit 5 cc Wasser angerieben und diese Mischung in einem Probirröhrchen mit 5 cc Wasser vorsichtig unterschichtet, so darf an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine braunrothe Zone nicht auftreten. Wird 1 g Wismuthsalicylat mit 5 cc Salzsäure erwärmt und das Filtrat mit 5 cc Zinnchlorür-

1) Preisarbeit der Hagen-Buchholz-Stiftung 1893—94; Apoth. Ztg. 1894, 977.

lösung geschüttelt, so darf die Flüssigkeit im Verlauf einer Stunde eine dunkle Färbung nicht annehmen. Wird basisches Wismuthsalicylat bis zur Verkohlung im Porzellantiegel schwach geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, zur völlen Trockne verdampft und der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz geglüht, so müssen 100 Theile nicht unter 64 Theilen Wismuthoxyd liefern.

Wismuthdithiosalicylat (Thioform). Ueber dieses bereits im Jahresber. 1893 (415) erwähnte Präparat berichtet H. Thoms [1]) wie folgt: Lässt man auf die wässerige, mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung des Dithions Wismuthnitrat einwirken, so scheidet sich ein basisches Wismuthsalz ab, welches wie die meisten Wismuthsalze, beim Auswaschen mit Wasser unter stufenweiser Herauslösung der Säure basischer wird. Eine ziemliche Beständigkeit tritt ein, wenn das Verhältniss zwischen Säure und Wismuthoxyd 1:2 geworden ist. Eine solche Verbindung hat die Zusammensetzung

$$\left.\begin{array}{l} S{-}C_6H_3(OH)COO \\ | \\ S{-}C_6H_3(OH)COO \end{array}\right\rangle BiO{-}Bi\left\langle\begin{array}{l} O{-}BiO \\ O{-}BiO \end{array}\right. + 2H_2O$$

wie die Analysen beweisen, und ein Körper von nahezu dieser Zusammensetzung wird von der Firma Speyer & Grund in Frankfurt a. M. als Thioform in den Handel gebracht. Der Wismuthoxydgehalt des Thioforms wurde zu 71,13 bezw. 70,571 % gefunden, nach obiger Formel berechnet 72,2 %. Beim Trocknen des Thioforms bei 101 ° entweicht Wasser, welches sich zu 2,39 bez. 2,54 % bestimmt (berechnet nach obiger Formel 2,8 %). Beim Veraschen des Thioforms (wie auch des Dithions) macht sich eine eigenthümliche Erscheinung bemerkbar. Schon beim schwachen Erhitzen kommt plötzlich die Masse in's Glühen und verascht unter lebhaftem Funkensprühen. Man hat bei der durch Veraschen bewirkten Wismuthoxydbestimmung daher grosse Vorsicht zu beobachten, damit nicht die Substanz aus dem Tiegel geschleudert wird und dadurch Wismuthverlust entsteht. Behandelt man Thioform mit heissem Wasser und filtrirt, so lässt sich im Filtrat die in kleiner Menge abgespaltene Dithiosalicylsäure mittels Ferrichlorids nachweisen: es entsteht eine dunkelviolette Färbung. Wismuthsalz ist im Filtrat nicht enthalten. Beim Kochen des Thioforms mit Alkalien findet völlige Zerlegung des Körpers statt, und im Filtrat ist Alkalidithionat gelöst. Zur Prüfung und Werthbestimmung des Thioforms kann man daher eine Probe mit heissem Wasser schütteln, im Filtrat die Reaction mit Ferrichlorid vornehmen, ferner eine Wismuthoxyd- und Feuchtigkeitsbestimmung ausführen und schliesslich das beim Glühen hinterbleibende Wismuthoxyd mit Wasser ausziehen und filtriren. Beim Abdampfen des Filtrats darf kein Rückstand hinterbleiben, anderenfalls enthielt das Thioform alkalische Beimengungen.

Salacetol. Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des

---

1) Vortr. auf der 66. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte; Apoth. Ztg. 1894, 760; Pharm. Centralh. 1894, 601.

Salacetols und über die Anwendung als Darmantisepticum ist bereits im Jahresbericht 1893, 416 berichtet worden. An dieser Stelle sei noch Folgendes mitgetheilt: Nach Eintritt in den Darm wird das Salacetol durch dessen alkalischen Inhalt gespalten in Salicylsäure, welche nach Bourget und Barbey vor ihrer Vereinigung mit Alkali zu Alkalisalicylat in statu nascendi desinficirend wirkt, und in Acetol, der sehr schnell in Gestalt von Aceton [1]) ausgeschieden oder vollständig oxydirt wird. Eine Viertelstunde nach Einführung von 1 g Salacetol finden sich bereits die ersten Spuren von Salicylsäure im Harn. Um diese geringen Mengen zu constatiren, ist es erforderlich, den durch Salzsäure angesäuerten Harn mit 20—30 cc Aether zu schütteln. Letzterer wird getrennt, alsdann verdampft. Der in Wasser wieder aufgenommene Rückstand giebt mit Eisenchlorid eine schöne Violettfärbung. Eine halbe Stunde nach Resorption derselben Dosis Salacetol ist die Menge der in den Harn übergegangenen Salicylsäure hinreichend gross, um nach directem Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid eine starke Reaction zu geben. Giebt man Salacetol in Ricinusöl gelöst, so wird die Ausscheidung durch den Harn gesteigert. Es ist sehr wahrscheinlich, dass unter dem ein wenig reizenden Einflusse des Oleum Ricini die verschiedenen Verdauungssäfte (Pancreas, Galle etc.) in grösserer Fülle abgeschieden werden, und dass so die Zerlegung des Salacetols mit grösserer Energie erfolgt. Die Resorption wird auch durch die vermehrten peristaltischen Bewegungen begünstigt. — So fanden sich nach Einführung von 2 g Salacetol in Pulverform 0,473 g Salicylsäure in der 24stündigen Harnmenge, während nach 2 g Salacetol, gelöst in 30 g Ricinusöl, 0,723 g Salicylsäure beobachtet wurden. Beiläufig sei bemerkt, dass Salacetol in dem Verhältniss von 1:8 die Fähigkeit besitzt, das Ricinusöl starr zu machen, wenn die Mischung erhitzt worden ist und dann abkühlt. Wenn man Salacetol mit Fett mässig erwärmt und 10 % Terpentinöl hinzufügt, so löst sich das Salacetol in dem fetten Körper auf. Eine derartige Salbe begünstigt sehr die Resorption des Mittels durch die Haut. Man gelangt zu demselben Resultate durch Auflösen des Salacetols in Chloroform und Vermengen dieser Lösung mit Fett, dem ein wenig Lanolin beigegeben ist [2]).

Einige *Derivate des Salacetols* hat H. Eckenroth [3]) dargestellt und beschrieben. Dibromsalacetol:

$$C_6Br_2H_2\left\langle\begin{matrix}COO\,.\,CH_2\,COCH_3\\OH\end{matrix}\right.$$

erhält man am besten auf folgende Art: Circa 5 g Salacetol werden im Kolben in einer Flüssigkeit, die zur Hälfte aus Alkohol und zur Hälfte aus Wasser besteht, durch Erwärmen zur Lösung

1) Hiernach ist darauf zu achten, dass möglicherweise nach Salacetol-Gebrauch der Harn reducirend wirkt und die Lieben'sche Jodoformreaction giebt.

2) Therap. Monatsh. 1893, XII; durch Pharm. Centralh. 1894, 122.

3) Pharm. Ztg. 1894, 219.

gebracht. Darauf setzt man vorsichtig mit der Pipette Tropfen für Tropfen Bromlösung in die stets warm zu erhaltende Flüssigkeit und fährt mit dieser Operation solange fort, bis die entstehende gelbe Färbung auch nach mehrstündigem Stehen nicht mehr verschwindet. Der nach dem Erkalten sich zeigende weisse Niederschlag krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunct 150° C.; er ist in kaltem Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, in Eisessig etwas leichter und sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. — Acetylsalacetol $C_6H_4\langle{}^{COO.CH_2COCH_3}_{O.C_2H_3O}$ wird in folgender Weise dargestellt: Circa 5 g Salacetol, 5 g Essigsäureanhydrid und ca. 3 g geschmolzenes essigsaures Natrium werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, bis das ganze sich im Essigsäureanhydrid gelöst hat. Dann setzt man den Kolben auf ein Wasserbad und erhitzt hier noch ungefähr 4 Stunden. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Kuchen. Man wäscht diese Nadeln tüchtig aus und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. Es krystallisirt ein federleichter, schneeweisser Körper aus, der aus langen glänzenden, seidenweichen Nadeln besteht und der bei 54° C. schmilzt. Das Acetylsalacetol ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig und ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

Darstellung von Salol aus Polysalicylid und Phenol. D. R.-P. 74542 für Actiengesellsch. für Anilinfabr. in Berlin. Polysalicylid $(C_7H_4O_2)x$ und Phenol werden in offenem Gefäss oder unter Druck auf Temperaturen von 180—220° erhitzt. Aus dem Reactionsgemisch wird durch fractionirte Destillation (am zweckmässigsten unter vermindertem Druck) das rohe Salol gewonnen, das durch Umkrystallisiren aus einem geeigneten Lösungsmittel gereinigt wird.

Tribromsalol. Hüppe theilt die Darmantiseptica in zwei Gruppen: 1. solche, welche nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind (z. B. Tribromphenol) und 2. solche, welche erst durch die Darmsäfte gespalten werden, ehe sie in Lösung gehen und in Wirkung treten (z. B. Salol). Das Tribromsalol $C_6H_4\langle{}^{OH}_{COO.C_6H_2Br_3}$ gehört nach Fajans [1]) beiden Gruppen an; es kann durch schwache Alkalien (z. B. 0,25 %ige Sodalösung), auch ohne Mitwirkung des Pancreassaftes gespalten werden. Beim Durchgang durch den Thierkörper wird das Tribromsalol zum grössten Theile in Tribromphenol und Salicylsäure zerlegt. Das Tribromsalol ist verhältnissmässig ungiftig; denn ein Kaninchen von 2 kg Gewicht vertrug 15 g.

Zum *Nachweis des Salophens* empfiehlt F. Goldmann [2]) folgendermaassen zu verfahren: Man kocht 0,1 g Salophen mit 10 cc einer 2 %igen Natronlauge; es tritt sofort eine Bläuung

1) Hygien. Rundschau 1894, 1032.
2) Südd. Apoth.-Ztg. durch Pharm. Centralh. 1894, 423.

der Flüssigkeit auf, welche bei fortgesetztem Kochen verschwindet, indem eine gelbrothe Färbung auftritt. Beim Erkalten, besser noch beim Schütteln der erkalteten Lösung, tritt eine dunkelblaue Färbung der Flüssigkeit ein.

Salautol. Ueber günstige Erfolge mit Salautol, einer Vereinigung von Salicylsäure und Aceton, berichtet Bourget [1]). Die Wirkung soll ähnlich wie die des Salols sein. Im Magen bleibt es unverändert, zerlegt sich aber im alkalischen Darmsaft in Salicylsäure und Aceton. Besonders bei Sommerdiarrhöen soll sich das Mittel bewährt haben.

Salactol. Unter diesem Namen wird von K. F. Töllner in Bremen eine von Dr. Wallé empfohlene Composition in den Handel gebracht, welche aus einer Lösung aus Natriumsalicylat und Natriumlactat mit Zusatz von 1 % Wasserstoffsuperoxyd bestehen soll. Es soll ein werthvolles Mittel zur Bekämpfung der Diphtherie sein. Mit dem Mittel sollen alle vier Stunden Pinselungen vorgenommen werden und ausserdem soll dasselbe, mit Wasser verdünnt, zu Gurgelungen und Inhalationen Anwendung finden [2]).

Ueber einige *Gallussäurederivate* berichtete C. Böttinger [3]).

Gallinol ist ein Synonym für Gallanol (Gallussäureanilid, Gallanilid). Siehe Jahresber. 1893, 421.

Ueber die *mikrobentödtende Kraft des Gallanol genannten Gallanilids* hat Cazeneuve [4]) Versuche angestellt und gefunden, dass dasselbe in 0,05 %igen Lösungen die pathogenen Fähigkeiten der Mikroben aufhebe, ausserdem die faulige Zersetzung der Eier und des Blutes mindere, das Gerinnen der Milch verlangsame und in Dosen von 0,5 g pro Liter Milch eine deutliche Einwirkung auf das Milchsäureferment ausübe. Eingenommen soll Gallinid, weil es unlöslich ist, selbst in Dosen von 5,0 g bei Erwachsenen ungiftig sein, doch wirkt es giftig, wenn in alkalischer Lösung in die Blutbahn gespritzt.

Vorschriften für die *Applicationsweise des Gallanols* (Gallussäureanilids) und *Gallobromols* (Dibromgallussäure) hat E. Merck [5]) veröffentlicht.

Gallobromol oder Dibromgallussäure (s. Jahresber. 1893, 422) besitzt neben der allgemeinen Bromwirkung nach Cazeneuve-Rollet und Quilly auch antiseptische Eigenschaften, welche die genannten Forscher zuerst bei Blenorrhöe praktisch verwertheten; zur Verwendung kommen 1—4 %ige wässerige Lösungen zur Ausspritzung der Harnröhre oder zur Ausspülung der Blase [6]).

Darstellung einer Sulfosäure der Gallussäure. D. R.-P. No. 74602 für Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Gallussäure oder deren Salze werden bei einer 50° nicht über-

1) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte; durch Pharm. Ztg. 1894, 559.
2) Pharm. Centralh. 1894, 671; Apoth. Ztg. 1894, 877.
3) Arch. d. Pharm. 1894, 545. 4) Bull. Soc. chim. 1894, 81.
5) Ber. 1894, Jan. 6) Ber. von E. Merck 1894, Jan.

steigenden Temperatur mit den üblichen Sulfurirungsmitteln sulfurirt. Es entsteht vorwiegend eine Monosulfosäure, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Durch Sättigen der Gallussulfosäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle oder durch wechselseitige Umsetzung zwischen Metallsalzen und Salzen der Gallussulfosäure erhält man die Salze (Baryumsalz, Wismuthsalz). Die Gallussulfosäure und ihre Salze zeigen gegenüber der Gallussäure und ihren Salzen wesentliche Vorzüge bei der medicinischen Verwendung.

Wismuthsubgallat. Zur *Darstellung des Dermatols* äussert sich P. Chiappe [1]) wie folgt: Nach einer Vorschrift des Giornale di Chimica e Farmacia di Torino sollen 15 Th. basischen Wismuthnitrats in 30 Th. Essigsäure (ohne Angabe der Stärke) gelöst werden. In die mit 250 Th. Wasser verdünnte und filtrirte Lösung wird eine Lösung von 5 Th. Gallussäure in 250 Th. Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wird bis zur vollständigen Entfernung der Säure ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. An anderer Stelle wird statt des basischen Wismuthnitrats die Verwendung krystallisirten Wismuthnitrats vorgeschrieben. Diese letzte Angabe entspricht der von B. Fischer in der Ph. Z. 1891 Nr. 51 veröffentlichten Vorschrift, und zwar ist nach ihm concentrirte Essigsäure bei der Lösung zu verwenden. Nach Chiappe ist nun einmal das krystallisirte Wismuthnitrat schwer zu erlangen und weiterhin reicht die vorgeschriebene Menge Essigsäure zur Lösung nicht aus. Er räth daher nach seinen Erfahrungen unter Beibehaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse, sowie des übrigen Darstellungsverfahrens zur Verwendung des basischem Wismuthnitrat, sowie von Salpetersäure [2]), wobei indessen gleichfalls eine Stärkeangabe für die letztere fehlt. Nach diesem Verfahren soll ein schönes, dem im Handel erhältlichen in keiner Weise nachstehendes Präparat auf billigem Wege erzielt werden. Nach Gmelin's Handbuch der Chemie, 1859 Band 6, S. 320, auch Ph. Centralhalle 1891 S. 392 wurde von Bley ein gallussaures Wismuth dadurch erhalten, dass er Wismuthsubnitrat in Essigsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure löste und die Lösung mit überschüssiger Gallussäure versetzte. Das so erhaltene Präparat enthielt 51,42 % Wismuthoxyd. Nach W. Wolf enthält das von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachte patentirte Präparat 51,29 %, das Merck'sche Präparat 56,14 % Wismuthoxyd, während der theoretisch berechnete Gehalt 56,66 % beträgt. Wieviel Wismuthoxyd das nach Chiappe dargestellte Präparat enthält, ist nicht angegeben.

Eine Vorschrift zur *Darstellung des Dermatols* veröffentlichte auch A. Hartz [3]).

---

1) L'Orosi 1893, No. 12. 2) Diese Darstellungsmethode wurde bereits von H. Causse angegeben (s. Jahresber. 1893, 423). 3) Pharm. Rundsch. Newyork 1894, 182.

Wismuthpyrogallat hat V. Vittorio[1]) eingehend untersucht. Dasselbe ist ein amorphes, geruch- und geschmackloses, gelbgrünes Pulver, unlöslich in Wasser und in Alkohol, sehr wenig löslich in 0,3 %iger Salzsäure, woraus folgt, dass es durch den Magensaft nur sehr wenig zersetzt wird. Dagegen löst es sich leicht in weniger verdünnten Säuren, sowie in concentrirten, ausgenommen in Schwefelsäure. Dieselben zerlegen das Präparat in Pyrogallol und das Wismuthsalz der betr. Säure. Die Lösung in concentrirter HNO_3 wird durch überschüssige K_2CO_3 ausgefällt, was bei der Lösung in HCl nicht der Fall ist. Schwefelwasserstoff trennt das Wismuth von der Säure; durch Alkalihydroxyde wird kein Oxyd gefällt, aber das Präparat löst sich; aus dieser Lösung fällt Alkohol eine amorphe Verbindung von röthlicher Farbe, welche, wie sich aus der Analyse ergab, ein Wismuthpyrogallat ist, das noch Alkalimetall enthält. Der Gehalt an metallischem Wismuth in einem Handelspräparat betrug 55,6 %; dasselbe war mit Salpetersäure und Pyrogallol verunreinigt, danach scheint zu seiner Darstellung Wismuthnitrat verwendet worden zu sein. Ein besseres Präparat erhält man auf folgende Weise: 2,0 g Wismuthcarbonat und 1,0 g Pyrogallol werden in einer Porzellanschale mit so viel Wasser verrührt, dass ein dünner Brei entsteht, und unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. Dabei bläht sich die Masse auf und die vorher weisse Farbe geht nach und nach in eine citronengelbe über. Hierauf wird die Masse auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser sich mit Kalkwasser nicht mehr violett färbt, und bei 50° getrocknet. Auf diese Weise erhält man ein amorphes Pulver von schwefelgelber Farbe mit allen Eigenschaften des oben beschriebenen Präparates, von dem es sich jedoch durch lebhaftere Färbung und grössere Reinheit unterscheidet. Die Analyse desselben ergab 60,1 % Wismuthgehalt im Mittel zufolge zweier Bestimmungen desselben als Oxyd, und einer als Carbonat. — Die Pyrogallussäure wurde nach einer vom Verfasser selbst ausgearbeiteten Methode bestimmt, welche darauf beruht, dass eine mit Stärkekleister versetzte Pyrogallollösung sich auf Zusatz von Jodlösung nicht eher bläut, als bis die Pyrogallussäure vollständig zersetzt ist. 0,0609 g der Verbindung wurden in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtrirt, das Filtrat eingedampft und auf 100 cc aufgefüllt. Davon wurden 4 cc entnommen, wieder auf 100 cc gebracht, mit Stärkelösung versetzt und mit Centinormaljodlösung titrirt. Es waren 4,1 cc nothwendig, also 102,5 auf die ganze Menge, entsprechend 0,130175 g Jod. Die Pyrogallolmenge berechnet sich zu 35,38 %. Die Resultate der Analyse führen also zu der Formel $C_6H_5O_4Bi$, für welche sich für 100 Th. 59,59 Th. Wismuth und 36,1 Th. Pyrogallol berechnet.

1) Bollet. Chimic. Farmac. 1894, 483.

Die Constitutionsformel ist $C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\O\\O\end{matrix}\right\rangle BiOH$. Wismuthpyrogallat ist nicht giftig, auch nicht in grösseren Dosen, da es nur in geringer Menge absorbirt wird. Es wird im Organismus in kleinen Quantitäten zersetzt, und während das Wismuth in den Harn übergeht, findet sich in demselben kein Pyrogallol. Das Präparat ist wegen seiner geringen Löslichkeit in all den Fällen indicirt, in welchen man Pyrogallussäure anwenden will, besonders als Desinficiens bei den Infectionskrankheiten des Darmes. Die beste Darstellungsweise der Verbindung ist die vom Verfasser angegebene, welche in der directen Einwirkung von Pyrogallol auf Wismuthcarbonat besteht; auch kann diese Reaction zur Erkennung des Pyrogallols gebraucht werden.

Die *Gewinnung des Eichenrinden-Tannins vermittelst Aceton* anstatt Aether oder Aethylalkohol empfehlen Trimble und J. Peacock [1]). Bei Parallelversuchen für die Erschöpfung von Galläpfeln mittels Aether und mittels Aceton ergab sich, dass ersteres 59,77 und letzteres 62,24 % feste Bestandtheile auszog.

Eine Kritik der *Gerbstoffbestimmungsmethoden* lieferte E. Marx [2]). Als in der Praxis verwendbar haben sich folgende Arten der Bestimmung erwiesen: die Methode Löwenthal-Neubauer, die Hammer'sche Methode und die Wiener Methode von Simand.

Zur *Reinheitsprüfung des Tannins* berichtete G. Vulpius [3]). Derselbe hat gefunden, dass keine der im Handel befindlichen, mittels Kaliumcyanidlösung auf Gallussäure geprüften Tanninsorten sich als von Gallussäure völlig frei erwies. 5 %ige Lösungen auch der hellsten und leichtesten Gerbsäure, welche allen Anforderungen des D. A.-B. entsprach, wurden durch Kaliumcyanidlösung für einige Augenblicke wenigstens blassrosa gefärbt. Immerhin dürfte dieser Gallussäuregehalt nicht von Belang sein, da er viel zu gering ist, um Angesichts der ohnehin ähnlichen Wirkung beider Stoffe eine Beanstandung zu rechtfertigen, und da der Fabrication die Entfernung der letzten Spuren Gallussäure aus dem Tannin sehr schwer fallen dürfte. — Bei diesen Untersuchungen des Verfassers stellte sich heraus, dass das D. A.-B. die Gerbsäure insofern zu Unrecht für unlöslich in reinem Aether erklärt, als absoluter weingeist- und wasserfreier Aether im Handel nicht vorkommt und in dem officinellen Aether mit einem spec. Gewicht von 0,720 die Gerbsäure nicht unlöslich ist. Dass mit diesem Aether aber die Versuche angestellt werden sollen, kann das D. A.-B. doch nur meinen. Der Aether des D. A.-B., von welchem man annehmen muss, dass er 0,1 % Wasser und 0,8 % Aethylalkohol enthalte, löst etwa 0,3 % Tannin bei 15—20°; bei öfterem Behandeln desselben Tannins mit neuen Aethermengen

1) Pharm. Rundsch. Newyork 1893, 214. 2) Pharm. Ztg. 1894, 595.
3) Pharm. Centralh. 1894, 710.

sogar noch mehr. Es scheint mithin, dass ausser der in Aether leicht löslichen Gallussäure noch andere, vielleicht harzartige Stoffe oder auch in Aether leichter lösliche Gerbsäuremodificationen in dem üblichen Tannin enthalten seien. Ueberraschend ist die Thatsache, dass eine bei mittlerer Wärme, etwa zwischen 15 und 20° hergestellte gesättigte Gerbsäurelösung in Aether sich schon beim Umfassen des Probirrohres mit der Hand stark trübt, um sich beim Erkalten wieder aufzuhellen. Diese Trübung tritt weit stärker auf bei den ersten Aetherauszügen einer bestimmten Tanninmenge, so dass es den Anschein gewinnt, als ob dieselbe von den in Aether leichter löslichen Bestandtheilen des Tannins herrühre. Gallussäure zeigt übrigens dieses Verhalten, entsprechend ihrer leichten Löslichkeit in Aether, nicht. In Aether von 0° und darunter löst sich Tannin nur spurweise. Die erheblichsten Mengen von letzterem nimmt also der Aether des Arzneibuches bei etwa 15° auf, während von da nach beiden Seiten hin die Löslichkeit der Gerbsäure sinkt.

Die bisherige Ansicht, dass die pathologischen Gerbstoffe die thierische Haut nicht in Leder überzuführen vermögen, trifft nach J. Pässler[1]) nicht zu; denn *Tannin und die sämmtlichen Gerbstoffe haben die Eigenschaft, die thierische Haut zu gerben.*

Verfahren zur Darstellung einer borsäurehaltigen Gerbsäureverbindung. D. R.-P. 75132. Berthold Finkelstein in Lindenau. Die borsäurehaltige Gerbsäureverbindung verhält sich in wässeriger Lösung, besonders nach Säurezusatz wie Tannin, an dessen Stelle sie daher in der Technik Verwendung finden kann. Man erhält sie durch Fällen einer alkoholischen Gerbsäurelösung mit einem borsauren Alkali. Das Verfahren lässt sich auch benutzen, um aus gerbstoffhaltigen Rohmaterialien Gerbsäure zu gewinnen, indem man das ausgefällte Bortannin mittels Säuren zersetzt.

Tannigen (Acetyltannin) ist ein Abkömmling des Tannins, in welchem zwei Hydroxyde durch Essigsäurereste ersetzt sind. Es bildet nach Hans Meyer[2]) ein gelblichgraues, geruch- und geschmackloses, kaum hygroskopisches Pulver, welches trocken ohne Veränderung bis auf circa 180° C. erhitzt werden kann und erst bei 187—190° unter Bräunung zu schmelzen beginnt; unter Wasser dagegen erweicht es bereits bei etwa 50° zu einer fadenziehenden, honigartigen Masse. In verdünnten Säuren und in kaltem Wasser ist der Körper nicht merklich, in Aether und in kochendem Wasser nur spurweise löslich, wird aber leicht von kaltem Alkohol und verdünnten Lösungen von phosphorsaurem Natron, Soda, Borax, Kalk und dergl. mit gelbbrauner Farbe aufgenommen; durch anhaltendes Sieden der alkalischen Lösungen oder auch nach tagelangem Stehen in der Kälte wird die Verbindung verseift unter Spaltung in Essigsäure und Gallussäure; nur bei der Verseifung mit Ammoniak entsteht Gerbsäure. Mit

---

1) Chemiker-Ztg. 1894, 363. 2) Deutsch. Med. Ztg. 1894, Nr. 31.

Eisenoxydsalzen giebt die Substanz sofort die bekannten Farbenreactionen des Tannins. Eine schwach alkalisch reagirende Lösung von phosphorsaurem Natron fällt Leim und Eiweiss, hat zusammenziehenden Geschmack, hemmt die Drüsensecretion auf der Froschhaut und zeigt überhaupt alle Eigenschaften eines Adstringens. Zusatz von Alkalien oder von Borax löst die Leim- und Eiweissniederschläge auf und verhindert die Adstriction (Secretionsbeschränkung u. s. w.) ebenso, wie es beim Tannin der Fall ist. Es wird nach einem etwas abgeänderten Verfahren der Schiff'schen Pentacetyltannindarstellung von der Farbenfabrik vorm. Bayer & Co. in Elberfeld dargestellt. Die Pentacetylverbindung des Tannins wird durch Kochen von Tannin in einer Mischung gleicher Theile von Eisessig und Essigsäureanhydrid erhalten und durch Behandeln mit verdünnter kalter Sodalösung von anhaftenden Beimengungen befreit. Das Tannigen kann nach Hans Meyer's und Friedrich Müller's übereinstimmendem Urtheil in Mengen von mehreren Grammen ohne Störung des Appetits genommen werden und entfaltet seine Wirkung schon bei relativ kleinen Gaben im Darm, wo es die Secretion beschränkt und die Eindickung der Fäces bewirkt. Da es sich in den Fäces nachweisen lässt, so ist anzunehmen, dass die Adstriction sich bis in den Dickdarm hinein erstreckt. Dadurch ist es dem Tannin überlegen, welches ziemlich rasch resorbirt und zersetzt wird und selbst nach Aufnahme von 8,0 g keine Gerbsäure- oder Gallussäurereaction der Fäces bewirkt. Therapeutisch ist die Wirkung des Tannigens oder Acetyltannins namentlich bei chronischen Diarrhöen anwendbar, während die beobachtete Wirkung bei acuten Erkrankungen gleicher Art nicht so auffällig war.

Darstellung aromatischer p-Sulfoderivate des Protocatechualdehyds. D. R.-P. 76493 für Chem. Fabrik auf Act. vorm. E. Schering in Berlin. Aromatische p-Sulfoderivate des Protocatechualdehyds werden erhalten durch Einwirkung eines Moleküls eines aromatischen Sulfonhalogenids auf ein Molekül Protocatechualdehyd bei Gegenwart einer die entstandene Säure bindenden Substanz, und zwar in alkoholischer oder wässeriger Lösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Hierbei bilden sich neben den p-Sulfoderivaten um so mehr m-Sulfoderivate, je höher die Temperatur bei der Reaction steigt und in je concentrirterer Lösung man arbeitet. Ihre Trennung geschieht am zweckmässigsten auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze. Das p-Benzolsulfoprotocatechualdehyd krystallisirt aus Toluol in sternförmig gruppirten spiessigen Krystallen, die gegen 110° schmelzen.

Darstellung von Glycocollderivaten der Amidoacetophenone. D. R.-P. 75915 für Dr. Arnold Voswinkel in Berlin. Man lässt auf die drei isomeren Chlor- oder Bromacetamidoacetophenone bei gewöhnlicher oder entsprechend erhöhter Temperatur überschüssiges wässeriges oder alkoholisches Ammoniak einwirken. Substituirt man das Ammoniak durch Dimethylamin, so erhält man Dimethylglycocoll. Die Glycocollderivate der Amidoacetophenone

sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, wohingegen die Diglycocolle und Dimethylglycocolle in Wasser sehr schwer löslich sind. Die Salze der Glycocollderivate der verschiedenen Amidoacetophenone sollen therapeutische Verwendung finden, da denselben eine ausgezeichnete hypnotische Wirkung eigen ist.

2. *Benzolverbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.*

Verbindungen der Naphtalingruppe.

Naphtalin. Die Commission des deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt für den Artikel Naphtalin die Aufnahme folgenden Schlusssatzes vor:

„Erhitzt, verflüchtige es sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen".

Zur *Untersuchung der beiden Naphtole* verdanken wir Aymonier[2]) die folgende Reaction: Fügt man zu einer wässerigen α-Naphtollösung einige Tropfen einer Mischung aus: Kal. bichrom. 1,1, Acid. nitr. (1,4) 1,0, Aq. 100,0, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, während das Reagens ohne sichtliche Einwirkung auf β-Naphtol, Salol, Benzonaphtol, Naphtalin, Thymol etc. ist. Lässt man α- resp. β-Naphtol auf ein Reagens einwirken, welches durch Mischen von 0,05 Sulfanilsäure und 5 cc Normal-Schwefelsäure hergestellt ist, so verursacht α-Naphtol blutrothe Färbung, β-Naphtol gelbrothe. Zusatz verdünnter Schwefelsäure macht die Färbung beständiger.

Bismutum β-naphtolicum $(C_{10}H_7O)_3Bi + 3H_2O$ ist ein neutrales, geruchloses, nicht ätzendes Pulver von brauner Farbe, unlöslich in Wasser; es enthält 23 % β-Naphtol und 71,6 % Wismuth[3]).

Zum *Nachweis von freier Benzoesäure im Benzonaphtol* will G. Griggi[4]) die Thatsache verwerthet wissen, dass Benzonaphtol sehr wenig (? Ref.), Benzoesäure sehr leicht in Alkohol löslich ist. Behandelt man diesen alkoholischen Auszug mit Jodkalium und jodsaurem Kalium, so wird bei Gegenwart freier Benzoesäure Jod ausgeschieden, das durch Gelbfärbung der Flüssigkeit und deutlicher durch Rothviolettfärbung des zugesetzten Schwefelkohlenstoffs angezeigt wird. Benzonaphtol wirkt auf eine Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kalium nicht ein. Bei Ausführung der Reaction vermeide man einen Ueberschuss an Jodkalium. Die durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff farblos gemachte alkoholisch wässerige Lösung enthält nunmehr benzoesaures Kalium; in dieser Lösung ist die Benzoesäure durch Zusatz von Eisenchlorid zu erkennen.

Sollte in der That eine Substitution von Benzonaphtol durch Benzoësäure und Naphtol vorkommen, so lässt sich, wie F. Kobbe[5])

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 610. 2) Repertoire de pharm. 1893, 444—445. 3) Ber. von E. Merck 1894, Jan. 4) Bollettino Chimico Farmaceutico 1894, 16, 481. 5) Pharm. Ztg. 1894, 709.

hierzu bemerkt, durch successive Behandlung mit Sodalösung und Natronlauge eine Trennung der drei Körper in einfacher und quantitativer Weise ausführen, dass man durchaus nicht das Bedürfniss hat, noch nach anderen Methoden zu suchen.

Alphol, eine mit Betol isomere Verbindung, ist α-Naphtol-Salicylsäureester und wird gewonnen nach einer der für die Darstellung von Salolen üblichen Methoden, indem man ein Gemisch von Natriumsalicylat, α-Naphthol-Natrium und Phosphoroxychlorid zusammen auf 120—130° erhitzt. Das Reactionsgemenge wird mit Wasser behandelt, um Chlornatrium und Natriumphosphat, welche sich bei der Reaction bildeten, zu entfernen; der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt. Im Darm wird das Alkohol entsprechend dem Salol und Betol gespalten. Angewendet wird Alphol in Gaben von 0,5 bis 1 g bei Gelenkrheumatismus und gonorrhoischen Leiden [1]).

Lactol oder *Lacto-Naphtol* ist der von Coez dargestellte Milchsäureester des β-Naphtols, also ein dem Benzonaphtol ähnlich zusammengesetzter Körper. In den Verdauungswegen zersetzt ich der Körper in Milchsäure und Naphtol, und kann derselbe desshalb therapeutisch verwendet werden, wo eine Desinfection des Darmes durch Naphthol erwünscht ist. Das Lactol ist geschmacklos.

Nach Coccolino [3]) ist das *Mikrocidin (Naphtol-Natrium)* ein ausgezeichnetes Mittel für die Behandlung acuter und chronischer Ohreiterungen, verschiedener Formen der Rhinitis, der Ozaena und der Amygdalitis. Für das Ohr bedient sich Verfasser 3- bis 4‰iger, für Nase und Kehlkopf 1‰iger Lösungen. Bei Ozaena hat er mit grossem Erfolg folgende Salbe angewenedt: Mikrocidini 0,1. Cocaïn. muriatic. 0,15. Vaselin 30,0.

Darstellung der Alumnole. D. R.-P. No. 74209 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Das Verfahren besteht darin, dass man die Baryum-, Blei- oder Calciumsalze einer Anzahl Naphtolsulfosäuren mit Aluminiumsulfat umsetzt oder die freien Säuren mit Thonerdehydrat behandelt. Sämmtliche so erhaltene Aluminiumsalze besitzen adstringo-antiseptische Eigenschaften und unterscheiden sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser.

Dermol. Mit diesem Namen belegt S. Torjescu [4]) in Analogie mit dem Dermatol ein zur Behandlung von Hautkrankheiten bestimmtes Präparat, welches durch Behandlung eines Wismuthsalzes mit Chrysophansäure dargestellt wird. Das entstehende *Wismuthchrysophanat*, welchem Torjescu die Formel $Bi(C_{15}H_9O_4)_3 . Bi_2O_3$ zuschreibt, bildet ein amorphes gelbes Pulver von neutraler Reaction und ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. In Salpetersäure löst es sich mit safrangelber, in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Anwendung findet es hauptsächlich in Salbenform.

1) Pharm. Centralh. 1894, 207. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 305. 3) Med.-chir. Rundsch. 1894, 211. 4) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1894, No. 19.

Chrysarobin und *Chrysophansäure*. G. B. Schmidt[1]) unterzieht die Definitionen, welche die einzelnen Arzneibücher für Chrysarobin geben, einer Kritik und kommt dabei zu dem Resultat, dass über diesen Punct sehr wenig Klarheit herrsche. Als beste Definition und Beschreibung, in welcher der *Unterschied zwischen Chrysarobin und Chrysophansäure* deutlich hervorgehoben ist, müsse die von A. Andouard in „Nouveaux éléments de Pharmacie" für Chrysophansäure gegebene Beschreibung gelten. Auffällig ist die Verschiedenheit der Angaben der einzelnen Arzneibücher sowie der verschiedenen Autoren über die Färbungen beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und in Kalilauge; es hat den Anschein, als ob die grössere oder geringere Gelegenheit zur Oxydation, welche je nach der Dauer der Einwirkung des Lösungsmittels verschieden ist, manche Autoren zu Trugschlüssen verleitet habe. Eine Vorschrift, wie diejenige der Pharm. Germ. II, dass an Stelle von Chrysophansäure zum äusserlichen Gebrauch Chrysarobin dispensirt werden soll, welche im D. A.-B. III allerdings beseitigt ist, erklärt Schmidt principiell für unzulässig. Die genannte Andouard'sche Beschreibung lautet wie folgt: Chrysophansäure ($C_{15}H_{10}O_4$) krystallisirt in goldgelben klinorhombischen Prismen, schmilzt bei 162°, ist nahezu geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in 224 Th. siedendem Alkohol von 81 % und 1125 Th. Alkohol von 30 %. Essigsäure, Chloroform und Benzin lösen sie ebenfalls auf. Auch ist sie leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten, denen sie eine dunkelrothe Farbe ertheilt; Schwefelsäure färbt sie roth, geschmolzenes Kaliumhydroxyd blau. Diese beiden Reactionen unterscheiden sie vom Chrysarobin, welches durch Schwefelsäure gelb und durch Aetzkali braun wird.

IV. Aetherische Oele.

Aus der Einleitung zu dem *Bericht von Schimmel & Co. in Leipzig* (April 1894) entnehmen wir Folgendes:

„Unter den ätherischen Oelen, deren Aroma durch einen einzigen riechenden Körper bedingt wird, nennen wir beispielsweise Kümmel-Oel, Anis-Oel und Linaloe-Oel. Bei allen diesen Oelen genügt die quantitative Bestimmung des Hauptbestandtheiles, also des Carvols, Anethols, Linalools zur Beurtheilung des Werthes und der Reinheit, da die ausserdem noch vorhandenen Terpene und Sesquiterpene, wegen ihres schwachen Geruches von ganz untergeordneter Bedeutung sind. Weniger einfach liegen die Verhältnisse bei den Zimt-Oelen. Das Cassia-Oel enthält als wichtigsten Bestandtheil Zimtaldehyd, dessen Wohlgeruch jedoch durch die Anwesenheit mehr oder minder grosser Mengen von Cinnamylacetat in ungünstiger Weise beeinflusst wird. Im Ceylon-Zimt-Oel findet sich ebenfalls Zimtaldehyd als Hauptbestandtheil (ca. 80 %), daneben sind Eugenol, Phellandren und geringe Mengen anderer noch unbekannter Verbindungen vorhanden, welche auf das Aroma des Zimtaldehyds einen für unseren Geruchssinn angenehmen Einfluss ausüben, so dass der Werth des Ceylon-Zimt-Oels höher ist, als der des in ihm enthaltenen Zimtaldehyds. Daraus folgt für die Praxis, dass man zwar den Werth des Cassia-Oels direct durch quantitative Bestimmung seines

1) Pharm. Weekbl. 1894, Nr. 1; durch Pharm. Ztg. 1894, 345.

Gehalts an Zimtaldehyd ermitteln kann, nicht aber denjenigen Ceylon-Zimt-Oels. Bei dem letzteren giebt die Menge des darin enthaltenen Aldehyds wohl einen Anhalt zur Beurtheilung des Oels, kann aber nimmermehr als alleiniger Werthmesser gelten. Ein schönes Beispiel der grossen Wichtigkeit, welche kleine Mengen riechender Verbindungen zuweilen für das Aroma und damit auch für den Werth ätherischer Oele besitzen können, bietet das Rosen-Oel. Die Hauptmenge der flüssigen Antheile des Rosenöls besteht aus Geraniol, aus demselben Geraniol, welches wir im Palmarosa-Oel und in den Geranium-Oelen antreffen. Alle diese Oele haben annähernd gleichen Gehalt an Geraniol (80—90 %). Sie besitzen auch eine gewisse Familienähnlichkeit insofern, als sie alle „rosenartig" riechen, aber dennoch besteht unter ihnen ein enormer Unterschied in Bezug auf die Feinheit des Geruches, welcher in eclatantester Weise in dem Handelswerth der Oele zum Ausdruck kommt. Dieser Unterschied wird ausschliesslich durch die verschiedenen neben dem Geraniol vorhandenen Körper hervorgerufen. Nach unseren Beobachtungen enthält das deutsche Rosen-Oel höchstens 5 % honigartig riechender Bestandtheile, welche im Verein mit dem Geraniol den herrlichen Duft des Oeles hervorbringen. Der Werth dieser, chemisch noch unbekannten Substanzen würde also auf mehr als 20000 Mk. pr. Kilo zu beziffern sein. Unter solchen Umständen kann natürlich der Geraniolgehalt nicht als maassgebend zur Beurtheilung der Güte und Reinheit des Rosen-Oels gelten, während der Werth des Palmarosa-Oels unmittelbar nach der Menge des darin enthaltenen Geraniols zu bemessen ist, da dieses sein werthvollster Bestandtheil ist. — „Das was man bisher als selbstverständlich hinnahm, dass frisch bereiteten Oelen ein unangenehmer Beigeruch eigen war, der sogenannte Blasengeruch, muss jetzt als ein Zeichen von Unkenntniss oder als rohe, liederliche Arbeit bezeichnet werden. Je frischer ein Oel ist, um so reiner muss Geruch und Geschmack sein. Frisch rectificirtes Kümmel-Oel muss ebenso rein, so angenehm wie der frisch zerquetschte Samen riechen. Hat einmal ein Oel durch fehlerhafte Destillation diesen muffigen, kratzigen Nebengeruch, so verliert er sich auch durch längeres Stehenlassen des Oels an der Luft nie völlig, dagegen verfällt das Oel, in diesem Zustand aufbewahrt, um so schneller dem unvermeidlichen Schicksal fast aller ätherischen Oele, der Verharzung oder sonstigen Zersetzung, ohne je zu einem reinen Geruch oder Geschmack gelangt zu sein."

Die *Industrie der ätherischen Oele und künstlichen Riechstoffe;* von F. A. Flückiger[1]).

Werthvolle Beiträge zur *quantitativen Bestimmung einiger Bestandtheile der ätherischen Oele* lieferten Schimmel u. Co.[2]).

I. Esterbestimmung. Viele ätherische Oele enthalten esterartige Verbindungen, deren Componenten gewöhnlich Alkohole der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$ einerseits und Säureradicale der Fettreihe andererseits ausmachen. Diese Ester sind meistens wohlriechende Substanzen, welche häufig als wichtigste Bestandtheile der betreffenden Oele zu betrachten sind. Die quantitative Bestimmung dieser Ester ist für die Beurtheilung der Oele immer werthvoll, selbst dann, wenn dieselben für den Geruch nur untergeordnete Bedeutung besitzen, wie bei den Pfefferminz- und Geraniumölen. Viel wichtiger aber, und gradezu die einzige rationelle Methode zur Qualitätsprüfung ist die Bestimmung in den Fällen, wo diese Ester die Träger des charakteristischen Duftes sind, also den werthvollen Kern des Oeles darstellen, wie z. B. im Bergamottöl, im Lavendelöl, in den Fichtennadelölen. Die Me-

1) Pharm. Rundsch. Newyork 1894, 71. 91. 2) Ber. 1894, Okt.

thode der quantitativen Verseifung, welche in der Analyse der Fette schon seit geraumer Zeit angewendet wird, kann mit bestem Erfolge auch zur quantitativen Bestimmung der Ester gewisser ätherischer Oele benutzt werden. Kremel hat schon im Jahre 1888 an verschiedenen Beispielen gezeigt, dass viele ätherische Oele verseifbare Bestandtheile enthalten. Diese Beobachtung konnte aber erst dann nutzbringend verwerthet werden, nachdem man durch die chemische Forschung die Natur der verseifbaren Verbindungen kennen gelernt hatte. So kann man z. B. diese Methode nicht ohne Weiteres zur Bestimmung des Cinnamylacetats im Cassiaöl verwenden, da der gleichzeitig vorhandene Zimtaldehyd ebenfalls durch Aetzkali unter Bildung von Zimtsäure und Zimtalkohol zersetzt wird. Man muss also in diesem Falle zuerst den Aldehyd entfernen und kann dann im Rückstand den Ester bestimmen. Seit einigen Jahren haben Sch. u. Co. die erwähnte Art der Esterbestimmung als wichtigstes Prüfungsmittel in allen Fällen regelmässig angewendet, wo dieselbe nach vorhergehender chemischer Untersuchung der Oele anwendbar schien. Auf einer technischen Waage werden 1—2 g des Oeles bis auf 1 cg genau in einem Kölbchen von 100 cc Rauminhalt abgewogen und mit 10—20 cc alkoholischer Kalilauge versetzt. Man verwendet zweckmässig eine Lauge, welche einer Halbnormalschwefelsäure ungefähr äquivalent ist. Bevor man die ganze Menge der Lauge dem Oele hinzufügt, versetzt man dasselbe mit etwas Phenolphtaleïn und prüft, ob nennenswerthe Mengen freier Säure zugegen sind. In vielen Fällen, z. B. bei Bergamottöl und Lavendelöl, ist die Menge derselben so gering, dass eine besondere Berücksichtigung überflüssig ist. Nach ein- bis zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade am Steigrohr ist die Verseifung beendet, und man titrirt nach dem Verdünnen mit Wasser den vorhandenen Ueberschuss der Lauge mit Halbnormalschwefelsäure zurück. Aus der so gefundenen Kalimenge, welche zur vollständigen Verseifung des in dem Oele vorhandenen Esters gedient hat, berechnet man die Verseifungszahl V. Z., d. h. diejenige Zahl, welche angiebt, wieviel Milligramm KOH von 1 g Oel verbraucht sind, und findet sodann den dieser Zahl entsprechenden Estergehalt des Oeles. Zahlreiche Controlbestimmungen haben ergeben, dass man bei einiger Uebung zu sehr guten Resultaten gelangt, welche selten um mehr als 0,5—1 % von einander abweichen. Bei gleichzeitiger Beobachtung der physikalischen Eigenschaften der Oele, namentlich des specifischen Gewichtes, sind die üblichen Verfälschungen mit Terpentinöl, Alkohol, Spiköl, Cedernöl, Pomeranzen- und Citronenöl u. s. w. leicht zu entdecken. Was die von Sch. u. Co. angegebene Löslichkeitsprobe für Lavendelöl und Bergamottöl anbetrifft, so ist dieselbe zwar nicht mehr von der Bedeutung wie früher, leistet aber zur Orientirung wichtige Dienste, namentlich wenn fette Oele vorhanden sind. — Um Verfälschungen mit fettem Oele aufzudecken, sind verschiedene Wege gangbar. Es wird praktisch sein, durch eine Reihe von Bestimmungen den durchschnittlichen

Werth des Verdampfungsrückstandes festzustellen, welchen die Oele nach völligem Abdunsten bei 100° hinterlassen. Bei Bergamottöl beträgt dieser Rückstand etwa 6 %. Das nicht flüchtige fette Oel ist als solches durch die bekannten Reactionen zu erkennen. Sch. u. Co. haben gefunden, dass der Estergehalt bei den Bergamottölen des Handels zwischen 34 und 43 % schwankt, bei Lavendelölen zwischen 30 und 45 %. Obgleich man die weniger gehaltreichen Oele nicht ohne Weiteres als verfälschte oder verschnittene Producte ansehen darf, so sind dieselben doch als minderwerthig zu bezeichnen, weil dieselben ärmer sind an demjenigen Bestandtheil, welcher hauptsächlich den Werth des Oeles bedingt.

II. Quantitative Bestimmung alkoholischer Bestandtheile der ätherischen Oele. Viele ätherische Oele enthalten als wichtige Componenten Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$, welche nach ihrem chemischen Charakter zu den Alkoholen gehören, z. B. Borneol, Terpineol, Menthol, Linalool, Geraniol und andere mehr. Zur quantitativen Bestimmung dieser Alkohole kann man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid benutzen, mit welchem sie sich zu Essigestern umsetzen. 10—20 cc des Oeles, z. B. Geraniumöl, werden mit dem gleichen Volum Acetanhydrid unter Zusatz von 1—2 g trocknem Natriumacetat in einem Glaskölbchen, welches mit eingeschliffenem Kühlrohr versehen ist, 1—1½ Stunden zum gleichmässigen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten digerirt man in dem Kölbchen mit etwas Wasser ¼—½ Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Acetanhydrid zu zersetzen, scheidet das Oel im Schütteltrichter ab und wäscht einige Male mit Wasser bis zur neutralen Reaction. Von dem mit calcinirtem schwefelsauren Natrium getrockneten Product werden 1—2 g nach der oben beschriebenen Methode der quantitativen Verseifung unterworfen. Je mehr Alkohol in dem Oele enthalten war, um so mehr Ester hat sich gebildet und um so höher wird die Verseifungszahl gefunden werden. Da es sich nicht um absolute Quantitätsbestimmungen handelt, sondern namentlich um vergleichbare Resultate, so kann man, um weitläufige Rechnungen zu vermeiden, den nach der Acetylirung des Oeles gefundenen Estergehalt gleich setzen der in dem untersuchten Oele überhaupt enthaltenen Menge alkoholischer Bestandtheile, welche theils frei, theils bereits an Säuren gebunden darin vorkommen können. Spiköl und Rosmarinöl, welche in ihrem Geruch und physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit miteinander haben, lassen sich nicht allein durch die Löslichkeitsprobe, sondern auch durch die Bestimmung der alkoholischen Bestandtheile leicht von einander unterscheiden. Beide enthalten nur Spuren von Estern, dagegen Spiköl mindestens 30—40 % Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$, Linalool, Borneol, Terpineol, Rosmarinöl aber nur 13—15 %, meistens Borneol.

R. Benedikt und H. Strache[1]) haben eine neue *Untersuchungsmethode für ätherische Oele* aufgestellt und bezeichnen als „Carbonylzahl" den in Zehntelprocenten ausgedrückten Gehalt an Carbonylsauerstoff. Eine nicht ungünstig lautende Kritik dieser Methode haben Schimmel u. Co. veröffentlicht (s. Jahresber. 1893, 431).

Zur *technischen Analyse der ätherischen Oele* bestimmt J. Klimont[2]) die Terebenthenzahl derselben in folgender Weise: 0,5 cc Terebenthen werden in ein Glasstöpselfläschchen gewogen, und dieses bis zur Marke (20 cc) mit Chloroform angefüllt. Hierauf titrirt man 10 cc einer 1 %igen Bromlösung rasch bis zur Entfärbung mit der obigen Terebenthenlösung. Nachdem man den Versuch in genau derselben Weise mit dem zu prüfenden ätherischen Oele ausgeführt hat, berechnet man sowohl die Anzahl Gramm Terebenthen, als auch die Anzahl Gramm des ätherischen Oeles, welche zur Bindung des in 1 cc Bromlösung enthaltenen Broms nöthig sind, und hieraus den dem ätherischen Oele entsprechenden Gehalt an Terebenthen, indem man mit letzterer Zahl in erstere dividirt und das Product mit 100 multiplicirt. Da jedoch bei unedlen Terpentinölen oder bei verfälschten ätherischen Oelen nicht allein das Terebenthen bromaddirend wirkt, die resultirende Zahl daher nicht den wirklichen Terebenthengehalt ausdrückt, so schlägt Klimont vor, sie einfach Terebenthenzahl zu nennen. Nach mehr als eintägigem Stehen muss der Titer der Bromlösung neu bestimmt werden. Die Terebenthenzahlen besitzen lediglich vergleichenden Werth, innerhalb eines gewissen Maasses lassen sich jedoch Qualität und Reinheit, eventuell Verfälschungen ganz sicher feststellen. Klimont glaubt, dass sich die Terebenthenzahl speciell bei Terpentinölen als ein verlässlicher Werthmesser selbst unverfälschter Oele wird verwenden lassen. Aus den vom Verfasser angegebenen Terebenthenzahlen verschiedener ätherischer Oele seien nur einige die Terpentinöle betreffenden beispielsweise herausgegriffen.

Sog. edle Terpentinöle.

Französisches 99,9; Amerikanisches 100,4; Oesterreichisches 96,8.

Unedle Terpentinöle.

Russisches 70,2—82,5; Ungarisches 76,8.

Verfälschungsmittel des Terpentinöles.

Harzöl 52,1; Kienöl 67,6; Pinolin 58,8; Petroleum 1,5; Gemenge von 90 % amerikanischem Terpentinöl und 10 % Petroleum 92,1; Gemenge von je 50 % 68,2.

W. Lenz[3]) hat zur *Bestimmung des ätherischen Oelgehaltes* in Gewürznelken und Macis die chemisch aufhellende Wirkung von Natriumsalicylat auf die das Oel umschliessenden Pflanzengewebe herangezogen und überaus genaue Resultate erhalten.

Von einem New-Yorker Fabrikanten wird die *Verfälschung ätherischer Oele* fabrikmässig betrieben. Er liefert ein Nelkenöl,

1) Monatsh. f. Chem. 1893, 270. 2) Chem. Ztg. 1894, 672.
3) Apoth. Ztg. 1894, 471.

welches aus Nelkenstielen, Nelken und schwerem Kampheröl durch Destillation gewonnen wird. Das erhaltene Oel ist nahezu geruchlos, kommt aber dem specifischen Gewichte des echten Nelkenöls ziemlich nahe. Das Bayöl der gleichen Firma wird aus Myrciablättern gewonnen, die, unter Zusatz von 25 % Piment, vorher mit Terpentinöl durchfeuchtet werden. Noch schlimmer ist es mit dem Cubebenöl, das aus Cubeben unter Zusatz von Gurjunbalsam mittels Dampf abdestillirt wird. Der Destillationsrückstand wird alsdann mit Benzin erschöpft, das abgedunstete Extract als Oleoresina Cubebae U. St. Ph. und der getrocknete ganz werthlose Rückstand als Cubebenpulver verkauft. Die genannten Oele werden zum Ueberfluss noch als „purissimum" verkauft[1]).

Ueber die *Fabrication der Pomaden und ätherischen Oele in Grasse* berichtete J. Mindes[2]).

Ueber die *oxydirende Einwirkung der Luft auf Terpene und ätherische Oele* berichtete C. Kingzett[3]).

Das *ätherische Oel von Ambrosia artemisiaefolia* wurde von Schimmel u. Co.[4]) neu dargestellt und zwar aus dem blühenden Kraute. Die Ausbeute betrug 0,07 %; das Oel ist von tiefgrüner Farbe und besitzt einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch. Das spec. Gewicht ist 0,870, die optische Drehung — 26°. Das ebenfalls der Destillation unterworfene Kraut von *Ambrosia trifida* lieferte kein ätherisches Oel.

Angelicaöl. Wie H. Hänsel[5]) mittheilt, zeigten bei der letzten Darstellung die abgeschiedenen Terpene ein specifisches Gewicht von 0,8508, das terpenfreie Oel 0,9375 bei + 18°. Das terpenfreie Oel besitzt die 30fache Stärke des gewöhnlichen Angelicaöles; 1 g des ersteren genügt, um 100 Liter stark zu aromatisiren.

Anisöl. Es scheint verschiedentlich die Ansicht zu herrschen, als ob allgemein seit Einführung des Anethols das Anisöl qualitativ zurückgegangen sei und gewissermaassen nur noch den Rückstand der Anethol-Fabrication darstelle. Es ist desshalb dringender denn je nothwendig, dass der Käufer beim Kauf „normales Oel mit einem Schmelzpunct von nicht unter + 15° C." zur Bedingung macht. Zur Bestimmung desselben kühlt man nach Schimmel u. Co.[6]) das zu untersuchende Anisöl durch Einstellen in Eiswasser ab und bringt alsdann mittels eines Stäbchens eine Spur krystallisirten Oeles hinzu. Es muss hierauf die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarren, der sich nicht unter 15° verflüssigen darf. Es ist darauf zu achten, dass bei der Entnahme der zu untersuchenden Probe das Oel vollkommen geschmolzen und gleichmässig gemischt ist.

Arnikablüthen-Oel. Das neuerdings von Schimmel u. Co.[7]) in den Handel gebrachte Product zeigt eine wesentlich andere

1) Deutsch. Amer. Apoth. Ztg. durch Pharm. Centralh. 1894, 199.
2) Pharm. Post 1894, 73. 3) Chem. Ztg. 1894, 413. 4) Ber. Okt. 1894, 73. 5) Ber. Okt. 1894. 6) Ber. Okt. 1894. 7) ebenda Apr. 1894.

Beschaffenheit als früher. Sehr viele Blüthen-Oele enthalten Paraffine, die durch ihre feste Beschaffenheit die Consistenz der Oele beeinflussen. Sehr wahrscheinlich sind diese Paraffine nicht in der Blüthe in dem ätherischen Oel enthalten, sondern wie z. B. bei den Rosen äusserlich auf den Blumenblättern haftend, gelangen sie erst durch die Destillation in das Oel, sich darin auflösend oder auch, wenn warm gelöst, nach dem Erkalten wieder auskrystallisirend. Alle Momente, die den Gehalt einer Pflanze an ätherischem Oel beeinflussen, z. B. Standort, Bodencultur, Witterung, Zustand der Pflanze ob frisch oder trocken, brauchen selbstverständlich nicht in gleicher Weise auf die übrigen Pflanzenbestandtheile einzuwirken, die ganz anderen Ursachen ihre Bildung in der Pflanze verdanken. Daher mag es auch kommen, dass die Blüthen-Oele, z. B. Rosen-Oel, deutsches Kamillen-Oel, Reseda-Oel, Arnikablüthen-Oel, einen oft ausserordentlich verschiedenen Gehalt an Paraffinen zeigen. Bei der Destillation von Rosen konnten Sch. u. Co. z. B. die Erfahrung machen, dass je nach der Witterung des Jahres wohl die Ausbeute an stearoptenfreiem Oele sehr wechselte, an Stearopten dagegen, also den Paraffinen, selbst, wenn die Gesammt-Oel-Ausbeute bis auf die Hälfte guter Jahre herunterging, immer ziemlich die gleiche blieb. Jedenfalls tragen zwei Ursachen hieran die Schuld, zuerst die Unterschiede in der Bildung der beiden verschiedenartigen Oel-Bestandtheile und dann die Witterung während der Blüthe der Pflanzen; heisse, trockene Luft wird einen grösseren Theil des ätherischen Oeles verflüchtigen, während die nicht flüchtigen Paraffine davon nicht berührt werden. Das Arnikablüthen-Oel, früher stets flüssig und nur im Winter erstarrend, ist diesmal von fester Beschaffenheit.

Im *Baldrianöl* hat Oliviero [1]) zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$, welche beide bei 157—158° sieden, ein schwach linksdrehendes Camphen, linksdrehendes Terpen und eine kleine Quantität wenig linksdrehenden Citrens nachgewiesen. Durch Einleiten von trockner Salzsäure in die um 157° siedenden Antheile des Oeles entstand ein festes Chlorhydrat, welches beim Erhitzen mit Kaliumacetatlösung ein Gemisch von Pinenmonochlorhydrat und von Camphen gab, aus welchem das letztere durch fractionirte Destillation isolirt wurde.

Gleichzeitig ist im Laboratorium von Schimmel u. Co. [2]) das *Vorkommen des Camphens im japanischen Baldrianöl,* dem sog. Kessoöl constatirt worden. Die von 159—161° siedende Fraction des Kessoöles, welche eine Drehung von —61° 20′ bei 100 mm Rohrlänge zeigte, wurde mit Essigsäure und Schwefelsäure hydratisirt, wobei Isobornylacetat entstand, aus welchem das bei 212° schmelzende Isoborneol gewonnen wurde.

Bay-Oel besitzt nach Beringer [3]) ein spec. Gewicht von

1) Compt. rend. 117, 1096. 2) Bericht April 1894; Journ f. prakt. Chem. N. F. 49, 18. 3) Drugg. Circul. 1894, 147.

0,965—0,995. Ferner weist Verf. auf die merkwürdige Thatsache hin, dass seit 1891 das Oel in Alkohol klar löslich ist, während man vor diesem Zeitpunct nur trübe Lösungen erhalten konnte. Zu der Schwefelsäureprobe, welche zur Erkennung etwaiger Beimischungen von Piment- oder Nelkenöl ausgeführt wird, bemerkt Verf., dass man das Oel zunächst mit concentrirter Säure versetzen muss und erst nach halbstündiger Einwirkung den verdünnten Alkohol hinzufügen darf.

Bergamottöl. Als *Fälschungsmittel* der gepressten Bergamottessenz scheinen nach Schimmel u. Co.[1]) hauptsächlich in Betracht zu kommen: 1. Essenz aus den Schalen der kleinen Früchte, welche abfallen. Die Schalen werden vermittels kleiner Apparate zu einem Brei geschabt, aus dem sich nach Verdünnung mit Wasser diese Essenz abscheidet. Der rückständige Brei wird dann destillirt und daraus die unter 3. angeführte Essenz erhalten. Spec. Gewicht 0,889, Estergehalt 23,5 %. 2. Destillirte Essenz, hergestellt aus den frischen Bergamottfrüchten durch Destillation mit Wasser. Die Probe, welche von dieser Essenz vorlag, zeigte folgende Beschaffenheit: Spec. Gew. 0,865, Estergehalt 12 %. 3. Destillirte Essenz aus den Schalen der kleinen Abfallfrüchte: Spec. Gew. 0,868, Estergehalt 6,3 %. — Ein Zusatz solcher Essenzen zu der gepressten muss also nothwendiger Weise den Estergehalt (Linalylacetat) herabsetzen. Beim Bergamottöl ist daher die Ermittlung des Estergehaltes von der allergrössten Wichtigkeit, da dieser als ganz directer Werthmesser für die Güte des Oeles anzusehen ist.

Das terpenfreie Bergamottöl findet nach Mittheilungen von H. Hänsel[2]) neuerdings seiner leichten Löslichkeit wegen in der Likörfabrication vermehrte Verwendung.

Bernsteinöl, rectif. In Folge vielfacher Nachfrage nach einem farblosen oder mindestens ganz lichtgelben Product weisen Schimmel u. Co.[3]) darauf hin, dass ein solches Oel nur durch Entfernung der darin enthaltenen, bei der trockenen Destillation des Bernsteins entstehenden Phenole herzustellen sein würde. Ob das Oel dann hinsichtlich der Wirkung noch den Anforderungen entsprechen würde, bleibt fraglich. Normales rectificirtes Oel besitzt eine braune Farbe und dunkelt mit dem Alter nach.

Birkentheeröl. Der dem gegerbten Leder eigenthümliche Geruch giebt, mit dem des Birkentheeröles vereinigt den Juchtengeruch unverkennbar wieder. Die Schwierigkeiten, ein Birkentheer-Oel von hellerer Farbe herzustellen, bleiben, wie Schimmel u. Co.[4]) mittheilen, nach wie vor bestehen. Die Entfernung der Phenole bedingt eine Veränderung des Geruches, die sicher nicht zum Vortheil des Fabrikates ausfällt.

Benzoylsuperoxyd als Oxydationsproduct des Bittermandelöles hatte Erlenmeyer[5]) zu beobachten Gelegenheit.

Cassia-Oel. Die Angabe der Chinesen, dass die einen geringen

1) Ber. Okt. 1894. 2) Ber. Apr. 1894. 3) Ber. April 1894. 4) ebenda. 5) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 1959.

Zimtaldehyd-Gehalt aufweisenden Handelssorten durch Destillation der jungen Blätter des Cassia-Strauches gewonnen werden, ist durch einen mit 3000 kg Cassia-Blättern ausgeführten Versuch der Firma Schimmel & Co.[1]) als nicht zutreffend erkannt worden. Das aus den Blättern erhaltene Oel von feinem süssen Geschmack hatte ein specifisches Gewicht von 1,059 bei 15° und hatte 95 % Zimtaldehyd-Gehalt.

Nachdem sämmtliche Theile des Zimtstrauches hier destillirt worden sind und durchweg Oele von höchstem Aldehydgehalt geliefert haben, müssen Schimmel & Co.[2]) bis zur positiven Klärung der Angelegenheit an der bereits früher ausgesprochenen Ansicht festhalten, dass diese mindergrädigen Oele von einer anderen Art der Gattung Cinnamomum herrühren.

In neuerer Zeit ist es Schimmel & Co.[2]) gelungen, das schon seit langen Jahren von ihnen gesuchte Stearopten des Cassiaöles aufzufinden. Dasselbe ist zuerst von Rochleder im Jahre 1850 entdeckt und später von ihm in Gemeinschaft mit Schwarz untersucht worden; er gab dem Körper die Formel $C_{28}H_{29}O_5$. Die von Sch. & Co. untersuchte Substanz krystallisirt aus Alkohol in grossen, sechseckigen Platten mit schiefen Seitenflächen. Die Krystalle besitzen einen schwachen, fast unangenehm zu nennenden Geruch und sind schwach gelblich gefärbt. Der Schmelzpunct liegt bei 46—47°, der Siedepunct bei 12 mm Druck zwischen 160—161°. In fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther, sehr wenig in kaltem Wasser. Beim Aufbewahren unter Licht- und Luftzutritt zersetzt sie sich unter Dunkelfärbung und Entwicklung eines stechenden Geruches. Das Stearopten zeigt alle Eigenschaften eines ungesättigten Aldehydes und es kommt ihm die Constitutionsformel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH_3 & & & (1)\\ CH = & CH - & COH & (2)\end{matrix}\right.$ zu. Es ist als der Aldehyd der β-Methyläthercumarsäure zu betrachten. Als Aldehyd ist das Stearopten im Stande mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung einzugehen, mit Phenylhydrazin bildet es ein Hydrazon, das in gelben Krystallen vom Schmelzp. 116 bis 117° erhalten wird. Bei geeigneter Behandlung mit Hydroxylamin entsteht das Oxim vom Schmelzp. 125—126°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wurde Salicylsäure, bei der äusserst glatt verlaufenden Oxydation mit übermangansaurem Kali Methyläthersalicylsäure und bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd die β-Methyläthercumarsäure erhalten. Nach Feststellung der Constitution gelang es auch den Aldehyd auf synthetischem Wege durch Condensation von Methyläthersalicylaldehyd und Acetaldehyd mit Natronlauge darzustellen. Das so erhaltene synthetische Product zeigte alle Eigenschaften des natürlichen Aldehydes und liess sich weder auf chemischem noch auf physikalischem Wege von letzterem unterscheiden.

---

1) Ber. Apr. 1894. 2) ebenda Okt. 1894.

Oel von Canella alba. R. T. Williams[1]) erhielt aus der Droge 0,85 % eines rechtsdrehenden ätherischen Oeles von 0,927 spec. Gew. Mit Sicherheit wurde Eugenol, Cineol, Pinen und Caryophyllen nachgewiesen, doch sind ohne Zweifel noch andere Constituentien vorhanden. Methyleugenol und Cadinen waren nicht nachzuweisen.

Zimtöl, Ceylon. Bei der praktischen Beurtheilung der Güte des Oeles ist nach Schimmel & Co.[2]) hauptsächlich zu beachten, dass der feine süsse Zimtgeschmack von Anfang bis zu Ende auf der Zunge empfunden wird. Bei geringeren Sorten geht die Empfindung der Süssigkeit schnell vorüber, und es tritt ein herber zusammenziehender Geschmack hervor.

Cedernblätteröl, Destillat aus frischem selbst gesammelten Material von Juniperus Virginiana L. Der Oelgehalt betrug 0,2 %. Das Oel war von hellgrüner Farbe und besass einen aromatischen, etwas orangeartigen Geruch, ganz verschieden von dem des Sadebaum-Oeles. Das spec. Gew. war 0,886 bei 15° C., die opt. Dreh. + 59° 5′ in einer 100 mm Röhre. Ein Oel, welches früher von Schimmel & Co.[3]) untersucht worden war, zeigte von diesem ganz verschiedene Eigenschaften, besonders in Bezug auf die Drehung.

Chenopodiumsamenöl, Destillat aus den Früchten von Chenopodium ambrosioides L. var. anthelminticum Gray. Die Ausbeute an ätherischem Oel betrug 1,03 %. Nach der Rectification wurde ein Oel von schön gelber Farbe mit dem charakteristischen, wenn auch nicht angenehmen Geruch der Droge erhalten. Das specifische Gewicht wurde mit 0,900 bei 15° C., die opt. Dreh. mit — 18° 55′ im 100 mm Rohr ermittelt. Mit dem zehnfachen Volumen 70 %igen Alkohols gemischt, giebt es keine vollkommen klare Lösung. Der Charakter des Oeles scheint durch das Alter wesentlich beeinflusst zu werden. An zwei zweifellos reinen Handels-Oelen ermittelten Schimmel & Co.[4]) früher ein spec. Gew. von 0,970 und opt. Dreh. von — 6° 20′ und 5° 25′. Diese beiden Oele lösten sich in 10 Volumtheilen 70 %igen Alkohols klar auf. Diese Zahlen sind daher auch von der U. S. Pharmacopoeia adoptirt worden. Ueber das Oel ist seit 1854 nichts veröffentlicht worden. Nach damaligen Angaben soll es einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der bei 176° C. siedet, und einen flüssigen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ enthalten. Aus diesen Angaben, im Verein mit der optischen Drehung und dem Geruch des von ihnen destillirten Oeles, vermuthen Sch. & Co. die Anwesenheit von Limonen. — *Chenopodiumblätteröl.* Der Oelgehalt betrug 0,35 %. Im Geruch ähnelt es dem Oel aus den Chenopodium-Früchten. Es hat jedoch ein spec. Gew. von nur 0,879 bei 15° C. und dreht bei — 32° 55′ in einer 100 mm Röhre. In 10 Volumtheilen 70 %igen Alkohols ist es unlöslich.

---

1) Pharm. Rundsch. Newyork 1894, 183. 2) Ber. v. Schimmel u. Co. Okt. 1894. 3) ebenda 1894, Apr. 4) ebenda.

O. Hesse[1]) berichtet über eine Verbindung, welche die Firma E. Merck durch Destillation mit Wasserdampf aus Champacaholz gewonnen und als *Champacol* bezeichnet hatte. Dieselbe erwies sich in reinem Zustande als ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{25}OH$ und als identisch mit einem von Schimmel & Co. aus dem Guajac-Holze isolirten Körper. Dieses Champacol oder Guajol krystallisirt in grossen durchsichtigen Prismen, schmilzt bei 91° und siedet bei 288°. Mischt man den Alkohol mit Phosphorpentoxyd im Ueberschuss und erwärmt, so tritt beim Schmelzpuncte eine tiefrothe Farbe ein, und es bildet sich ein Kohlenwasserstoff.

Champaca-Oel, angeblich aus den Blüthen der Michelia Champaca L. destillirt, ist ein hellgelbes, dünnflüssiges, im Geruch an Iris-Oel erinnerndes ätherisches Oel. Ein vor Jahren von Manila erhaltenes, aus frischgepflückten Champaca-Blüthen destillirtes Oel zeigte sich von diesem ganz verschieden. Es war von röthlichgelber Farbe und besass einen unvergleichlich feinen Duft, der an den der Cassie-Blüthen erinnerte. Aus diesem Oel schieden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen von Krystallen aus.

Das Schimmel u. Co.[2]) jetzt vorliegende Java-Destillat zeigte ein spec. Gew. von 0,907. Der Geruch der Probe erschien nicht fein und charakteristisch genug. — Aus den Blüthen von *Michelia longifolia* auf Java wurde ein farbwasserhelles, sehr flüchtiges, im Geruch lebhaft an Basilicum erinnerndes äther. Oel erhalten von 0,883 spec. Gewicht bei 15°.

Citronell-Oel. Schimmel u. Co.[3]) haben im Citronellöl neben Camphen, Dipenten und Geraniol nunmehr auch Borneol aufgefunden und zwar in seiner linksdrehenden Modification, $\alpha D = -31,82°$ bei 100 mm Rohrlänge; der Schmelzpunct liegt bei 203—204°. Der Borneolgehalt des Citronell-Oels ist jedoch nur gering, 1—2 %. Die Isolirung desselben bietet Schwierigkeiten, da man es von dem Geraniol, welches ja ebenfalls ein Alkohol ist, nicht auf dem üblichen Wege, durch Darstellung eines schwerflüchtigen Esters, trennen kann. Auch die fractionirte Destillation führt nicht zum Ziel, man ist deshalb genöthigt, einen anderen Weg einzuschlagen, über welchen später berichtet werden soll. — Zur Aufklärung der Constitution des Citronellons, welches, nachdem seine Aldehydnatur bewiesen ist, zweckmässiger Citronellal genannt wird, stellte Semmler[4]) weitere Derivate dieses Körpers dar. Das Citronellaloxim $C_{10}H_{18}NOH$, durch Einwirkung von Citronellal auf Hydroxylamin in alkoholischer Lösung gewonnen, siedet im Vacuum unter 14 mm Druck zwischen 135° und 136°. Durch Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid erhält man das unter 14 mm Druck bei 94° siedende Nitril $C_{10}H_{17}N$. Die Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$ entsteht bei der Oxydation von Citronellal mit Silberoxyd. Man gewinnt sie jedoch

1) Apoth. Ztg. 1894, 842. 2) Ber. 1894, Apr. u. Okt.
3) ebenda Apr. 1894. 4) Ber. d. d. chem Ges. XXVI, 2254.

leichter durch Verseifen des Nitrils mit alkoholischem Kali. Beim Behandeln mit einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung wird die Citronellasäure zu Dihydroxycitronellasäure $C_{10}H_{18}O_2(OH)_2$ oxydirt, welche wiederum durch Oxydation im Chromsäuregemisch in Citronellapimelinsäure $C_7H_{12}O_4$, übergeführt wird. Diese ist mit keiner der bekannten Pimelinsäuren identisch. Durch diese Versuche kommt Semmler zu dem Schluss, dass die von ihm früher aufgestellte Formel für Citronellal nicht aufrecht erhalten werden kann, und hofft mit der Aufklärung der Constitution der Citronellapimelinsäure auch die Frage der Constitution des Citronellals zu lösen.

1 Theil Citronellöl soll mit 10 Theilen 80 volumprocentigen Alkohols eine klare Lösung geben. Zur Ausführung bedient man sich nach Schimmel u. Co.[1]) am besten eines graduirten Glases. Das spec. Gew. von 80 %igem Alkohol ist 0,8645. Ist das Oel mit fettem Oel oder Kerosenöl vermischt, so wird die Mischung trüb und es scheiden sich Tropfen des Verfälschungsstoffes entweder am Boden oder an der Oberfläche aus, nachdem die Mischung ungefähr 12 Stunden ruhig gestanden hat.

A. Barrett[2]) hat sich mit der *Untersuchung von Citronenöl* beschäftigt und gefunden, dass die gegenwärtig üblichen Methoden keinen sicheren Anhalt für die Beurtheilung gewähren. Die Anwendung des Polarimeters genügt ebenfalls nicht, da die Drehung einer echten Essenz zwischen 57 und 72° schwankt und der Zusatz einer geringen Menge Terpentinöl genügt, um jede beliebige Drehung hervorzubringen. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ist auch nicht von Bedeutung, da dasselbe sehr schwankend ist. Die Anwendung des Refractometers, sowie eine grosse Anzahl empirischer Methoden sind ebenfalls werthlos. Man müsste den einen oder anderen Bestandtheil der Essenz quantitativ bestimmen, um den Werth abschätzen zu können.

Citronenöl. Die Frage nach der *Werthbestimmung des Citronenöles* ist noch keineswegs in idealer Weise gelöst. Schimmel u. Co.[3]) glauben, dass es vielleicht gelingen wird eine einfache, ausserhalb eines chemischen Laboratoriums anwendbare Methode zur quantitativen Bestimmung des Procentgehalts an Citral bezw. Aldehyden, den werthvollsten Bestandtheilen des Citronenöles, ausfindig zu machen. — Eine, wie es scheint, für die Untersuchung ätherischer Oele äusserst werthvolle Reaction zum *Nachweis von Aldehyden*, die zu gut krystallisirenden Verbindungen führt, giebt O. Doebner[4]) an. Sie beruht auf der Bildung von α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren beim Zusammenbringen eines Moleküls eines Aldehyds mit je einem Molekül Brenztraubensäure und β-Naphtylamin. Zur Ausführung der Reaction wird folgende Vorschrift gegeben: „Brenztraubensäure und der betreffende Aldehyd (je 1 Mol.) mit einem geringen Ueberschuss des letzteren — bez. eine

1) Ber. Okt. 1894. 2) Pharm. Journ. Transact. 1894, Nr. 1258, 94 u. f. 3) Ber. Apr. 1894. 4) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, 352. 2020.

hinreichende Menge des auf einen Aldehyd zu prüfenden Oeles — werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Mischung wird β-Naphtylamin (1 Mol.), ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung etwa 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäure, welche das in dem Aldehyd vorhandene Radikal enthält, in krystallinischem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Aether gereinigt." Auf diese Weise stellte Doebner aus Citral die in citronengelben Blättchen krystallisirende Citryl-β-naphtocinchoninsäure vom Schmelzpunct 197° und aus dem Citronellaldehyd die Citronellal-β-naphtocinchoninsäure, welche in farblosen bei 225° schmelzenden Nadeln krystallisirt, dar. Aus Citronenöl wurde nicht nur die dem Citral, sondern auch die dem Citronellon entsprechende Verbindung erhalten. Danach wäre nun auch dieser Aldehyd als Bestandtheil des Citronenöles anzusehen.

Ueber das *Vorkommen des Citronellals neben Citral im Citronenöl;* von O. Doebner[1]). (s. auch das vorstehende Referat.)

Die erste Aufgabe bei jeder *Citronenöl-Untersuchung* ist die Bestimmung des Drehungsvermögens; zeigt es hierbei Abweichungen in der Ablenkung, die bei unverfälschtem Citronenöl + 59 bis 61° beträgt, so ist es ohne Weiteres zu verwerfen. Zeigt das Oel die richtige Drehung, so ist die Reinheit damit noch nicht erwiesen, weil eine combinirte Fälschung mit Pomeranzen- und Terpentinöl vorliegen kann; der Gang der weiteren Untersuchung hat sich nach dem Verfälschungsmittel, als welches zur Zeit wohl nur Terpentinöl in Frage kommt, zu richten. Eine Methode zur sicheren Auffindung des Terpentinöles (auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Pomeranzenöl) ist nach Schimmel u. Co[2]) folgende: Da Terpentinöl hauptsächlich aus dem um 158° siedenden Pinen besteht, Citronenöl aber nur ganz geringe Mengen von unter 175° siedenden Bestandtheilen enthält, so wird bei der fractionirten Destillation eines mit Terpentinöl verfälschten Oeles der Beginn des Siedens herabgedrückt, und es wird sich das Pinen hauptsächlich in den zuerst übergehenden Antheilen finden und nachweisen lassen. Eine vollständige Trennung des Pinens von den übrigen Bestandtheilen ist jedoch selbst bei sehr oft wiederholter Fractionirung nicht möglich, aber auch nicht nothwendig, da man es trotzdem sicher identificiren kann. Neben dem chemischen Wege kann der Polarisationsapparat dienen, den Nachweis der Verfälschung zu führen. Denn da das Pinen sich hauptsächlich in den ersten Antheilen findet, so müssen wegen des geringeren Drehungsvermögens dieses Terpens diese Antheile auch eine geringere Drehung aufweisen. Nun zeigt zwar auch die erste Fraction des reinen Citronenöles eine geringere Drehung (etwa 2°) als das Oel selbst, der Unterschied ist jedoch bedeutend kleiner, als bei einem mit Terpentinöl verfälschten Oele. Man wird etwa

1) Arch. d. Pharm. 1894, 688. 2) Ber. Okt. 1894.

so verfahren: Aus einem Kölbchen wird (eventuell unter Anwendung eines Dephlegmators) von einem gemessenen Quantum Oel (etwa 50 cc) eine bestimmte Menge (etwa 10 %) langsam abdestillirt und darauf im Polarimeter untersucht. Ueberschreitet die Differenz in der Drehung zwischen der ersten Fraction und dem ursprünglichen Oele eine gewisse Anzahl von Graden, die jedoch erst durch eine Reihe von Versuchen festgestellt werden muss, so ist das Oel unbedingt für verfälscht zu erklären.

Ueber *Verbindungen der Citralreihe* berichten Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler[1]). Der als Citral oder Geraniol bezeichnete, aus Citronenöl oder Lemongrasöl isolirte Aldehyd ist ein nahezu farbloses, wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform lösliches Oel der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Es ist optisch inactiv. — Das optisch inactive Geraniol $C_{10}H_{18}O$ ist der mit dem Citral correspondirende Alkohol. Denn das Geraniol geht einerseits bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in Citral über und kann andererseits durch vorsichtige Reduction mit Natrium und Alkohol aus letzterem regeneriren. — Optisch active Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$: Rhodinol, schwach links drehend, wurde von Eckart aus dem Rosenöl gewonnen; der rechtsdrehende, ungesättigte Alkohol Coriandrol von Semmler aus dem Corianderöl; Linalool, Aurantiol und Lavendol von den Verfassern aus Bergamott-, bezw. Petitgrain- und Lavendelöl, ferner der linksdrehende, ungesättigte Alkohol Nerolool aus dem Neroliöl. Die optisch activen Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$ liefern bei vorsichtiger Oxydation sämmtlich Citral. Letzteres giebt bei der Oxydation mit Chromsäure unter 0° in eisessigsaurer Lösung neben Methylheptylenketon und einer substituirten Glycerinsäure hauptsächlich Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$. Dieselbe bildet ein farbloses, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliches Oel. Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt sie in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16}. Geraniolen, ein bei 142—143° siedendes Oel vom spec. Gewicht 0,757 bei 20°.

Ueber *Darstellung neuer Riechstoffe aus Citral* berichten Haarmann und Reimer[2]). Entsprechend dem Verfahren zur Darstellung von Ionon werden Citral oder die dasselbe enthaltenden ätherischen Oele (Citronenöl, Lemongrasöl etc.), oder künstliche durch Oxydation von Geraniol, Linalool, Aurantiol, Lavendol (sämmtlich Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$) erhaltene Citrale, ferner Condensationsproducte des Citrals oder auch der um zwei Atome Wasserstoff reichere Aldehyd Citronellon mit Aceton oder dessen Homologen und mit verdünnter Natronlauge mehrere Tage geschüttelt. Das Reactionsproduct wird mit Aether aufgenommen, durch Destillation von unveränderten Antheilen der Ausgangspräparate befreit und die rückständige Pseudo-Verbindung durch Behandlung mit 3%ig. Schwefelsäure in das betreffende Ionon übergeführt. Methylionon erinnert im Geruch an Ionon. Das aus

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 2708. 2) Chem. Ztg. 1894, 308.

Citronellon dargestellte Dihydroionon besitzt ebenfalls einen Blumengeruch.

Verfahren zur Umwandlung von Verbindungen der Citralreihe in Isomere. D. R.-P. No. 75062 für Haarmann u. Reimer in Holzminden. Werden die Verbindungen der Citralreihe (Geraniolreihe) einige Zeit der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (oder anderen Condensationsmitteln) unterworfen, so gehen dieselben in isomere Verbindungen über, welche ein höheres Volumgewicht haben und niedriger sieden als die Ausgangskörper. Die Isoverbindungen sollen für Zwecke der Parfümerie verwendet werden.

Das aus dem *Citraloxim* leicht in reichlicher Ausbeute zu gewinnende Nitril der Geraniumsäure haben Schimmel u. Co.[1]) durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung in ein aliphatisches Amin übergeführt. Dasselbe scheint in naher Beziehung zu dem aliphatischen Menthylamin Wallach's zu stehen. Seine Eigenschaften sind folgende: Siedep. 95—96° bei 10 mm, Siedep. 214° bei gewöhnlichem Luftdruck, spec. Gew. 0,843 bei 15°. Von den Salzen desselben sind das Platindoppelsalz und das schön krystallisirende Oxalat erwähnenswerth. Letzteres bildet beim Erwärmen mit einer Lösung von Natriumnitrit einen aliphatischen Alkohol von angenehmem an Linalool erinnernden Geruch, sein Siedepunct liegt zwischen 97—100° (bei 8 mm). Das specifische Gewicht ist 0,863 bei 15°. nD = 1,45788 bei 17°.

Cypressenöl war bisher nicht zu haben. Schimmel u. Co.[2]) haben dasselbe in grösserer Menge aus den frischen Blättern und ganz jungen Zweigen von Cupressus sempervirens L. dargestellt; sie erhielten 0,6 % Ausbeute eines gelblichen, nicht unangenehm nach Cypressen riechenden Oeles (0,887 spec. Gew.); beim Verdunsten zeigt sich ein deutlich an Ladanumöl erinnernder, angenehmer, ambraartiger Geruch. Die grössere Menge des Oeles besteht aus Terpenen und wiederum von diesen hauptsächlich aus Rechts-Pinen; daneben ist aller Wahrscheinlichkeit nach Silvestren sowie ein Sesquiterpen vorhanden; auch enthält das Cypressenöl geringe Mengen eines Esters.

Dillöl. Das Verhältniss von leichtem Oel und schwerem Oel ist 79 % und 21 %. Eine quantitative Bestimmung des in dem Dillöl aus ostindischem Samen enthaltenen Carvols ist H. Hänsel[3]) zur Zeit noch nicht gelungen. Man erhält durch Ueberführung in die Schwefelwasserstoffverbindung, welche weisse Nadeln vom Schmelzpuncte 150° bildet, nicht sämmtliches Carvol, sondern bei dem Leichtöl nur 10,32—14,32 %, bei dem Schweröl 0—3 % vom Gewicht des Oeles an Schwefelwasserstoffcarvol. Soviel steht jedoch fest, dass das leichte Oel viel grössere Mengen Carvol enthält als das schwere Oel, was sich auch aus den verschiedenen specifischen Gewichten ergiebt. Nur bei deutschem Dillöl, das fast ausschliesslich aus Limonen und Carvol besteht, lässt sich der

---

1) Ber. 1894. Apr. 2) ebenda Okt. 3) Ber. Apr. 1894.

Carvolgehalt mit einer gewissen Annäherung aus dem specifischen Gewicht des Oeles selbst berechnen. Wenn man jedoch annimmt, dass das aus dem ostindischen Dillsamen gewonnene leichte Oel ebenfalls nur aus Limonen und Carvol besteht und für diese die specifischen Gewichte von 0,848, bez. 0,965 bei 15° C. zu Grunde gelegt werden, so berechnet sich bei einem specifischen Gewichte des Leichtöles von 0,91253 ein Gehalt an Limonen von 44,4 %, an Carvol von 55,6 % und das wäre wesentlich mehr als von letzterem im deutschen Dillöl angenommen worden ist. Bei dem im Wasser untersinkenden Dillöl ist eine derartige Berechnung des Carvols natürlich ausgeschlossen.

Erigeronöl, von Schimmel u. Co.[1]) selbst destillirt, ist von schön gelber Farbe und von aromatisch-durchdringendem Geruch, welch letzterer viel angenehmer als derjenige der gewöhnlichen Handelswaare ist. Das spec. Gew. ist 0,868, die opt. Dreh. + 52° in einer 100 mm Röhre, Die Angaben von Todd (Amer. Journ. Pharm. 1887, S. 305), dass die optische Drehung des Erigeron-Oeles zwischen — 30° und — 60° in einer 200 mm Röhre schwankt, beruht jedenfalls auf ungenauen Beobachtungen, wie es auch der Fall ist mit den widersprechenden und unerklärlichen Resultaten, die er durch fractionirte Destillation erhielt. Einige Proben von Handels-Oelen zeigten folgende specifische Gewichte: 0,856, 0,860, 0,861, 0,867. Das Oel neigt sehr zur Verharzung unter Einfluss von Licht und Luft und hinterlässt nach der Verdunstung in einer dünnen Schicht einen festen, firnissartigen Ueberzug. Bekanntlich besteht das Oel hauptsächlich aus Links-Limonen; Sch. u. Co. werden die Natur des anderen Hauptbestandtheiles festzustellen suchen, der sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt und auf dem vermuthlich die medicinische Wirkung des Oeles beruht.

Estragonöl besteht nach E. Grimaux[2]) der Hauptmenge nach aus Estragol, einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit vom Siedep. 215°, welches $CH_3O—C_6H_4—CH_2—CH = CH_2$ zusammengesetzt ist. Dem Estragol isomer ist das Anethol, $CH_3O—C_6H_4—CH = CH—CH_3$, in welches das Estragol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali übergeführt wird. Die gleiche Umsetzung (Verschiebung der Doppelbindung) findet statt beim Erhitzen von Eugenol resp. Safrol mit alkoholischem Kali, wodurch Isoeugenol resp. Isosafrol entstehen. Die Angaben in Wurtz und Beilstein, dass Estragonöl vorzugsweise Anethol enthalte, sind unrichtig.

Ueber die *Darstellung von Eucalyptusöl in Australien* hat E. E. M. Payne Mittheilungen an Holmes[3]) gemacht. Hiernach erscheint das ätherische Oel von Eucalyptus odorata wegen seiner hellgelben Farbe und seines constanten, 50 % betragenden Eucalyptolgehaltes vorzugsweise geeignet, als officinelle Droge in den Ländern, in denen Oleum Eucalypti viel gebraucht wird, acceptirt

1) Ber. 1894. Okt. 2) Compt. rend. 117. 1089.
3) Pharm. Journ. Transact. 1894, 501.

zu werden. Zur Bereitung des Eucalyptusöles in Australien wird durch die frischen Blätter ein Dampfstrom geleitet, wodurch bei Eucalyptus cneorifolia, E. goniocalyx und E. incrassata ein dunkles, bei E. odorata ein hellgelbes Oel resultirt. Das so erhaltene rohe Oel wird mit einer Lösung von kaustischem Kali gemischt und auf's Neue destillirt, um die verseifbaren schweren Oele zu entfernen, wodurch man dann das Product erhält, das im Handel den Namen Eucalyptusöl führt. Etwa 10 % des Oeles werden im Kessel belassen und bilden die als „Eucalyptustheer" oder „Harzöl" bezeichnete sirupöse Masse, die in Australien manchmal zum Parfümiren von Seifen dient. Aus ihr kann durch Behandmit nicht corrosiven Säuren ein schweres Oel erhalten werden, dessen Geruch nach den angewendeten Species differirt. Das Eucalyptusöl des Handels ist somit stets in Folge der Entfernung von 10 % schwerer Oele eucalyptolreicher als das nicht mit Kali behandelte Destillat. Mitunter finden sich Oele von 70 % Eucalyptolgehalt im Handel, doch hat Payne bei der Destillation der Blätter sämmtlicher Eucalyptusarten nie mehr als 55 und nie weniger als 45 % erhalten. Zur Bestimmung der Eucalyptolmenge ist das specifische Gewicht nicht ausreichend; denn man erhält z. B. aus ganz jungen Blättern trotz der gleichen Eucalyptolmenge ein Oel von geringem specifischen Gewichte, weil grössere Mengen Limonen auftreten und Oele von höherem specifischen Gewicht fehlen. Man muss daher das Oel mit sirupöser Phosphorsäure behandeln und die entstehende krystallisirende Verbindung von „Eucalyptolphosphat" mit Wasser zersetzen, wodurch chemisch reines Eucalyptol entsteht.

Untersuchungen über eine grosse Anzahl von *Eucalyptus-Oelen* werden in „Proceedings of the Royal Society of Victoria" von W. P. Wilkinson mitgetheilt. Es werden 87 Oele von 16 Eucalyptusarten Victorias aufgeführt, deren Stammpflanzen nach Angabe des Verfassers theilweise von v. Müller selbst bestimmt worden waren. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, welche Angaben über das specifische Gewicht, das optische Rotationsvermögen, den Brechungsindex sowie über das Verhalten gegen die Phellandrenprobe (Natriumnitrit und Essigsäure) enthält. Zum Schlusse werden Versuche darüber angestellt, in wieweit sich bei Gemischen aus Terpen und Cineol, aus dem specifischen Gewicht, dem Brechungsindex und der Viscosität das Verhältniss beider Bestandtheile bestimmen lässt. Natürlich ist ein solches Verfahren aber nur dann zulässig, wenn man sich vorher davon überzeugt hat, dass Terpen und Cineol die einzigen Bestandtheile des Oeles ausmachen [1]).

Eucalypteol (Eucalyptenum hydrochloricum), $C_{20}H_{16}.2HCl$. Anthoine hat ein von ihm aus Eucalyptusöl hergestelltes Präparat Eucalyptéol benannt, das nach Voiry nichts weiter ist als ein aus Eucalyptusöl erhaltenes Terpilendichlorhydrat Das Euca-

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1894. Apr.

lypteol bildet weisse, perlmutterartige Lamellen, welche in Wasser und Glycerin unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen und fetten Oelen leicht löslich sind. Der Schmelzpunct liegt bei 50°, bei 115° beginnt das Präparat unter Zersetzung zu sieden. Nach Lafage und Lully ist das Eucalypteol ein ungefährliches, gut zu vertragendes und für innerlichen Gebrauch geeignetes Antisepticum, das besonders auf die Schleimhäute der Respirationsorgane günstig einwirkt [1]).

Fichtennadel-Oel. Zur Darstellung der jetzt sehr in Aufnahme gekommenen Fichtennadel-Bonbons sollte nur das Bornylacetat, von dem das Edeltannen-, sowie das Latschen-Oel nur 5 % enthalten, verwendet werden [2]).

Schimmel u. Co. [3]) haben *Camphen* auch in dem sogenannten Hemlocktannenöl, dem Destillat der Nadeln von Abies canadensis Michaux (Pinus canadensis Willd.) aufgefunden. Wie es scheint, hat dieses Terpen in den ätherischen Oelen eine grössere Verbreitung, als man bisher angenommen hat. Die das Camphen enthaltende Fraction des Hemlocktannenöles besitzt folgende Eigenschaften: Spec. Gewicht 0,864, opt. Drehung bei 100 mm Rohrl. — 36° 10′, Siedepunct 158—160°. Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure entstand Isobornylacetat, welches beim Verseifen mit Kalilauge Isoborneol vom Schmelzpunkt 211—212° (im geschlossenen Rohr) lieferte.

Geranium-Oel. In allen bisher von Schimmel u. Co. [4]) untersuchten Geranium-Oelen wurden Ester des Geraniols angetroffen und zwar in vorwiegender Menge der Tiglinsäure-Geranylester. So wurde z. B. nach Verseifung von 1 Kilo Réunion-Geranium-Oel aus der alkalischen Lauge ein Säuregemenge isolirt, welches von 100—210° siedend theilweise zu Tiglinsäure $C_5H_8O_2$ erstarrte. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure zeigte den Schmelzpunct 64—65°. Ausser Tiglinsäure mögen noch Buttersäure und Valeriansäure in dem Oele enthalten sein. Auch aus dem afrikanischen Geranium-Oele konnte in reichlicher Menge Tiglinsäure vom Schmelzpunct 65° erhalten werden. Am reichsten an Ester ist das Réunion-Oel mit ca. 31 %. Neben der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Geranium-Oele wird voraussichtlich die quantitative Bestimmung des Estergehaltes bei der Charakterisirung gute Dienste leisten. Auch über die quantitative Bestimmung des wichtigsten Bestandtheiles der Geranium-Oele, des Geraniols, sind weitere Daten gesammelt worden. Es ist möglich, das Geraniol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Geranylacetat überzuführen. Es wurde dies mit Hülfe von chemisch reinem, aus der Chlorcalciumverbindung regenerirten, Geraniol festgestellt. Aus der Verseifungszahl des acetylirten Productes ergiebt sich der Geraniolgehalt des Oeles. Je höher die Verseifungszahl, um so grösser ist der Gehalt an

1) Ber. von E. Merck. Jan. 1894. 2) Ber. von Schimmel u. Co. Apr. 1894. 3) Ber. Oct. 1894. 4) Ber. Apr. 1894.

Geraniol in dem untersuchten Oele. Diese Bestimmung kann bei gleichzeitiger Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften zur Beurtheilung der Oele von Werth sein. Bei Gegenwart von fetten Oelen, welche selbst eine hohe Verseifungszahl liefern, können die gefundenen Geraniol- und Esterprocente nicht maassgebend sein. Das specifische Gewicht sowie die optische Drehung werden wenig verändert. Dagegen unterscheidet sich ein solches Gemisch durch Unlöslichkeit in 70 %igem Spiritus von normalen Oelen und ist bei der Destillation mit Wasserdampf nur theilweise flüchtig. Ein mit Terpentin-Oel verfälschtes Oel ist ebenfalls in (3 Th.) 70 %igem Spiritus nicht löslich.

Darstellung von Geraniol aus Citronellöl. D. R.-P. 76435 für Schimmel u. Co. in Leipzig. Nach von den Erfindern vorgenommenen Untersuchungen von Citronellöl enthält dieses unter den alkoholischen Bestandtheilen in sehr beträchtlicher Menge einen Körper vom Siedep. 230—235°, der sich mit dem Geraniol, dem wohlriechenden Bestandtheile des Palmarosaöles und der Geraniumöle, als identisch erwies. Zur Gewinnung des Geraniols wird das Citronellöl behufs Abscheidung des in demselben ebenfalls vorkommenden Citronellaldehyds mit einer Alkalibisulfitlösung geschüttelt und dann mit alkoholischen oder wässrigen Alkalien erhitzt. Durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf oder im luftverdünnten Raum kann man nun das Geraniol von den übrigen Beimengungen befreien. Legt man auf die Gewinnung des Citronellaldehyds keinen Werth, so kann man das Citronellöl direct mit Alkalien verseifen; dadurch wird das Citronellaldehyd im Wesentlichen in hochsiedende polymere Producte übergeführt, welche man durch Fractioniren vom Geraniol trennen kann. Das gereinigte Geraniol siedet zwischen 232 und 234°.

Wie Monnet und Barbier [1]) darthun, ist das für die Rosen für specifisch gehaltene Rhodinol auch in den Pelargonien (Pelargonium roseum) vorhanden, die man in Algier und Frankreich zur Gewinnung des Geraniumöls cultivirt, allerdings mit anderen Substanzen gemengt, welche seine physikalischen Eigenschaften und seinen Geruch denaturiren. Sind die beiden Alkohole $C_{10}H_{18}O$ in dem Rosenöl und Geraniumöl wirklich gleich, was in der That nach Siedepunct und anderen Eigenschaften der Fall zu sein scheint, so ist, da das Rhodinol im Geraniumöl in grosser Menge vorhanden ist, die Ausbeutung der Pelargonien zur Darstellung des werthvollen Körpers zu erwarten.

Ueber das *Geraniol des Palmarosaöles* und über das *Réunion-Geraniumöl* haben Barbier und Bouveault [2]) einige Angaben veröffentlicht, über welche Schimmel u. Co. [3]) im Zusammenhange berichten. Das Geraniol des Palmarosaöles gab bei kräftiger Oxydation mit Chromsäuregemisch Kohlensäure, Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und Terebinsäure, aber keine Valerian-

1) Compt. rend. 117. 1092. 2) Compt. rend. 118. 1159; 119, 281 u. 334. 3) Ber. Oct. 1894.

säure. Bei gelinder Oxydation entstanden Citral, Methylheptenon (identisch mit dem im Lemongrassöl enthaltenen Keton), ferner Cymol (durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Citral entstanden) und endlich Methylheptenoncarbonsäure. Das Geraniol des Palmarosaöles giebt also dieselben Oxydationsproducte wie das Citral, und letzteres ist wirklich der dem Geraniol entsprechende Aldehyd, wie dies bereits vor Jahren von Semmler angegeben worden ist. Aus dem Réunion-Geraniumöl wurden bei Destillation des verseiften Oeles im Vacuum zwei Hauptfractionen erhalten, von denen die eine unter 20 mm Druck bei 80—100°, die andere bei 115—116° siedet. Die niedrig siedende Fraction enthält wahrscheinlich zwei Ketone $C_{10}H_{18}O$ (vielleicht Menthon) und $C_{10}H_{16}O$ und einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$, wie es scheint Licareol (Linalool). Das Ketongemisch gab bei der Oxydation Aceton und β-Methyladipinsäure, Schmelzp. 84°. Die höher siedende Fraction ist ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 115—116° bei 10 mm Druck, spec. Gew. 0,8825 bei 0°, opt. Drehung· — 7° 12′ im 200 mm Rohr. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt der Alkohol einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, welcher nicht isolirt werden konnte (das Oxim desselben siedet bei 11 mm Druck zwischen 140 und 150°, das Nitril $C_{10}H_{15}N$ bei 112—113°) und eine flüssige Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Bei energischer Oxydation des Alkohols entsteht Aceton und α-Methyladipinsäure, Schmelzp. 100°. Aus diesem Verhalten schliessen die Autoren, dass der höher siedende Alkohol des Pelargoniumöles von dem Geraniol des Palmarosaöles gänzlich verschieden ist. Sie schlagen vor, das letztere umzutaufen und dasselbe Lemonol zu nennen, während sie den Alkohol des Pelargoniumöles als Rhodinol bezeichnen. In den alkalischen Laugen von der Verseifung des Réunion-Geraniumöles wurde Tiglinsäure aufgefunden, welche nicht im freien Zustande, sondern in Form von Estern der betr. Terpenalkohole in dem Oel enthalten war. — Bei einer im Laboratorium von Sch. u. Co. vorgenommenen vergleichenden Untersuchung der alkoholischen Bestandtheile des Rosenöles, des Palmarosaöles, des afrikanischen Geraniumöles und des Citronellöles, sowie des sogenannten Licarhodols stellte sich heraus, dass alle diese Oele Geraniol $C_{10}H_{18}O$ enthielten, welches mit Hülfe der krystallisirenden Chlorcalciumverbindung isolirt und durch seine physikalischen Constanten charakterisirt wurde. Die Geraniole verschiedenen Ursprunges ergaben allesammt bei vorsichtiger Oxydation den gleichen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, welcher durch seine physikalischen Eigenschaften, durch die Fähigkeit, Cymol abzuspalten, und durch die schön krystallisirende Citryl-β-naphtocinchoninsäure vom Schmelzpunct 197°, als Citral erkannt wurde. Auch aus dem Geraniol des afrikanischen Geraniumöles (selbstverständlich wurde zur Oxydation nur der reine, aus der Chlorcalciumverbindung regenerirte Alkohol benutzt) sowie aus dem Réunion-Geraniumöl wurde Citral mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften gewonnen, im Gegensatz zu Barbier und Bouveault, welche die Gegenwart des Geraniols im Pelargoniumöl

bestreiten. Ausser dem Geraniol enthält das Réunionöl und auch das afrikanische Oel noch erhebliche Mengen eines anderen Alkohols, welcher nahezu denselben Siedepunct besitzt wie das Geraniol und deshalb nur schwer von diesem zu trennen ist; auch auf dem Wege der Veresterung gelingt die Isolirung des unbekannten Alkohols nicht. Sch. u. Co. haben die Ueberzeugung gewonnen, dass das „Rhodinol", welches Barbier und Bouveault zu ihren Oxydationsversuchen benutzt haben, kein reiner Körper, sondern ein Gemisch von Geraniol mit dem unbekannten Alkohol war, und schliessen dies unter anderem daraus, dass unter den Oxydationsproducten dieser Fraction des verseiften Réunionöles Citral in beträchtlichen Mengen, ca. 10 %, nachgewiesen werden konnte. Dieser Aldehyd könnte aber aus einem cyklischen Alkohol von der Constitution, welche Barbier und Bouveault dem „Rhodinol" zuschreiben, nicht entstehen. Der Geraniolgehalt der Alkohole des Réunion-Geraniumöles ist weit geringer als beim Palmarosaöl und beim Rosenöl, welche zum weitaus grössten Theile aus Geraniol bestehen. Auch das afrikanische Geraniumöl scheint reicher an Geraniol zu sein als das Réunionöl, denn die Abscheidung der festen Chlorcalciumverbindung gelingt aus dem letzteren weit schwieriger als aus jenem. Das Geraniol ist unzweifelhaft ein wesentlicher Bestandtheil aller Geraniumöle, Sch. u. Co. halten desshalb den Vorschlag von Barbier und Bouveault, dasselbe in Zukunft „Lemonol" zu nennen, für unberechtigt.

Reines Geraniol ist nach Schimmel u. Co. [1]) eine farblose Flüssigkeit von schönem rosenartigen Geruch, es ist optisch inactiv, sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° 0,882—0,885, der Siedepunct liegt bei 230°. Es ist sehr leicht löslich selbst in verdünntem Alkohol. 1 Volumtheil Geraniol giebt mit 12—15 Volumtheilen 50 volumproc. Alkohols eine vollkommen klare Lösung. Specifisches Gewicht und Siedepunct werden dadurch erhöht. Es ist desshalb nothwendig, dasselbe in fest verschlossenen, möglichst gefüllten Flaschen an einem kühlen Ort aufzubewahren.

Als Neuheiten führt der Bericht von Schimmel u. Co [2]) die zum Patent angemeldeten *Blüthengeraniole* auf. Geraniol ist bekanntlich (s. oben) ein Hauptbestandtheil nicht nur sämmtlicher Geraniumöle, sondern auch des echten Rosenöles. Auch im Citronellöl ist derselbe in reichlichen Mengen enthalten. Ferner ist das von anderen Forschern als Hauptbestandtheil des Rosenöles bezeichnete Rhodinol oder Roseol nichts anderes als ein unreines Geraniol. In reinem Zustande sind die Geraniole der obengenannten Oele vollständig gleich und nicht von einander zu unterscheiden. Die Annahme, dass das Geraniol als Ersatz für Geraniumöle und bis zu einem gewissen Grade auch für Rosenöl dienen könnte, hat sich in der Praxis nicht bestätigt. Das reine Geraniol besitzt einen etwas faden Geruch und kommt in Toiletteseifen nicht recht zur Geltung. Es fehlt ihm der charakteristische Nebenbestand-

1) Ber. 1894, Apr. 2) Ber. Oct. 1894.

theil der genannten Oele, auf dem auch ihre Ausgiebigkeit beruht. Um das Geraniol entsprechend zu vervollkommnen, wurde reines Geraniol über frischgepflückte Rosen destillirt und zwar so lange, bis dasselbe mit Rosengeruch gesättigt und vollständig den Rosenölcharakter angenommen hat. Das so gewonnene Rosengeraniol ist im Geruch von echtem Rosenöl nicht zu unterscheiden und besitzt dabei die feine, bevorzugte Geruchsnüance des deutschen Rosenöles. Durch dasselbe ist dem dringenden Bedürfniss nach einem billigen Ersatz für das theure Rosenöl in befriedigendster Weise abgeholfen. Ein gleiches Product durch einfaches Zusammenmischen von deutschem Rosenöl und Geraniol zu erzielen, ist nicht möglich. Versuche den Geruch feiner Theerosensorten an Geraniol zu binden, sind ebenfalls gelungen. Einen weiteren durchschlagenden Erfolg hat auch die Anwendung des Geraniols als Träger des Resedageruches ergeben. Die Ausgiebigkeit des Resedageraniols ist so gross, dass ein Zusatz von 100 g auf 100 kg Toiletteseife als Maximum bezeichnet werden muss.

In den *Geraniumölen und dem Rosenöl* hat A. Hesse[1]) ausser Geraniol noch das *Reuniol*, einen zweiten Terpenalkohol, aufgefunden, so genannt, weil es aus dem Geraniumöl der Insel Réunion zuerst im reinen Zustande gewonnen wurde. Das Reuniol hat bei 20° 0,865 spec. Gewicht und siedet bei 225,5 bis 226°. Ob ihm die Formel $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$ zukommt, muss noch durch das Studium von Derivaten desselben genauer festgestellt werden. Hesse untersuchte ferner französisches, afrikanisches und spanisches Geraniumöl, sowie deutsches Rosenöl und konnte in allen neben Geraniol auch Reuniol nachweisen. Das spanische Geraniumöl (Santa Cruz) enthält vorwiegend Reuniol. Bezüglich des Rosenöls ist aus dieser Untersuchung Hesse's hinsichtlich der bisherigen Anschauungen zu folgern, dass sowohl der Standpunct Eckart's und Barbier's, dass der alkoholische Bestandtheil des Rosenöls und der Pelargoniumöle ein einheitlicher Terpenalkohol, das „Rhodinol" sei, wie auch die Ansicht von Bertram und Gildemeister, dass dieses „Rhodinol" sei, nicht ganz der Wirklichkeit entspricht. Die alkoholischen Bestandtheile des Rosenöls sind ein Gemisch von Geraniol und Réuniol.

Gingerol ist ein Präparat aus der Ingberwurzel, welches in der Bonbon- und Cakesfabrikation ganz vorzügliche Dienste leistet. Es besitzt nach H. Hänsel[2]) eine tiefbraune Farbe, ist dickflüssig, unlöslich in Aether und Alkohol und von intensivem feinen Ingbergeschmack. Gingerol muss in Substanz dem Teige oder der Masse zugemischt werden und ist fast unbegrenzt haltbar.

Guajakholzöl. Der krystallisirende Bestandtheil des Guajakholzöles ist von Wallach[3]) untersucht worden. Die Substanz schmilzt bei 91°, sie ist alkoholischer Natur und besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$. Beim Erhitzen mit Chlorzink wurde ein

1) Journ. pract. Chem. 1894, 50, 472. 2) Ber. April 1894.
3) Ber. v. Schimmel u. Co. Oct. 1894; Liebig's Annal. d. Chem. 279, 395.

blau gefärbtes Oel erhalten, welches bei 13 mm von 124—128° siedete, das spec. Gew. 0,910 bei 20° besass und die Zusammensetzung eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ zeigte.

Gundermannkrautöl, Destillat aus dem getrockneten Kraut von Glechoma hederaceum, besitzt nach Schimmel u. Co.[1]) ein spec. Gew. von 0,925 bei 15° C. Der Oelgehalt ist 0,03 %. Der Geruch des Oeles ist schwer definirbar, jedoch durchaus nicht angenehm; die Farbe ist dunkelgrün.

Das *ätherische Oel von Hedychium Coronarium*, welches Schimmel u. Co.[2]) aus Java erhielten, besitzt zwar einen feinen lieblichen, aber so schwachen Geruch, dass bei dem geforderten hohen Preis jede praktische Verwendung von vornherein ausgeschlossen ist. Spec. Gew. 0,869 bei 15° C. Optische Drehung — 0° 28′ bei 100 mm Röhrenlänge.

Das ätherische Oel aus den Blättern von *Indigofera galegoides* ist nach Schimmel u. Co.[3]) hellgelb, nach bitteren Mandeln riechend; mit krautartigem Nebengeruch.

Ingber-Oel. Nach einer von Schimmel u. Co.[4]) ausgeführten Untersuchung ist im Ingber-Oel Camphen und Phellandren enthalten.

Iris-Oel. Der den Veilchengeruch besitzende Bestandtheil der Iriswurzel (Iron) wurde von Tiemann und Krüger zum Gegenstand einer interessanten Studie gemacht (s. Jahresber. 1893, 473). Das von Schimmel u. Co.[5]) aus Veilchenwurzel dargestellte Iris-Oel enthält 10 bis 15 % Iron. Das bei den Bestrebungen, Iron künstlich darzustellen, von Tiemann und Krüger erhaltene isomere *Ionon* verkörpert im reinen Zustande den Geruch der Veilchen in einer verblüffenden Feinheit und Concentration. Der Umstand, dass der Geruch erst in der Verdünnung hervortritt und die Anwendung und Vertheilung eines so eminent starken und kostbaren Körpers praktische Schwierigkeiten bietet, hat die Erfinder veranlasst, das Ionon in Form einer 10 %igen alkoholischen Lösung, deren stets gleichmässiger Gehalt garantirt wird, in den Handel zu bringen. Diese 10 %ige Ionon-Lösung kann zu Extraits, Toilette-Seifen und anderen Parfümerie-Artikeln, wie Sachets, Poudres, Schminken etc. ohne Weiteres verwendet werden. Physiologische Versuche haben ergeben, dass das Ionon auf den menschlichen Organismus nicht nachtheilig einwirkt und somit als gänzlich harmloser Körper bezeichnet werden kann. — Ueber die durch Patente geschützte *Darstellung von Ionon* berichten Tiemann und Krüger folgendermaassen: Schüttelt man gleiche Gewichtstheile von Citral und Aceton mehrere Tage lang mit einer gesättigten Barythydratlösung, so entsteht als Condensationsproduct ein Keton $C_{13}H_{20}O$, das Pseudoionon. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure lagert es sich um und verwandelt sich unter Ringschliessung in das Ionon. Das Ionon $C_{13}H_{20}O$ siedet bei 12 mm

1) Ber. 1894, Apr. 2) ebenda. 3) ebenda Oct.
4) ebenda Apr. 5) Ber. v. Schimmel u. Co. Apr. u. Oct. 1894.

Druck zwischen 126 und 128°, hat ein spec. Gew. von 0,9351 bei 20°, ist optisch inactiv und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Wie aus dem Iron das Iren, so entsteht aus dem Ionon durch Wasserabspaltung ein Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{18}$, das Ionen. Beide Kohlenwasserstoffe, sowohl das Iren wie das Ionen, liefern bei der Oxydation als Endproduct dieselbe Säure, die Ioniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$, aus deren Constitution hervorgeht, dass beide als Trimethylderivate eines tetrahydrirten Naphtalins anzusehen sind. — Einer Eigenthümlichkeit des Ionons, bezw. seiner Lösung möchten Schimmel u. Co. Erwähnung thun: Bereits Tiemann hat in seiner wissenschaftlichen Abhandlung über dieses Product darauf hingewiesen, dass das Ionon bisweilen ganz geruchlos zu sein scheint, während es zu einer anderen Zeit wieder den herrlichsten Veilchenduft entwickelt. Welcher physiologische Vorgang dieser eigenthümlichen Erscheinung zu Grunde liegt, ist bisher noch nicht ermittelt worden, allein dieselbe scheint ein nicht zu unterschätzender Anhalt dafür zu sein, dass man es im Ionon mit dem wirklichen riechenden Princip der frischen Veilchen zu thun hat. Es wird dem aufmerksamen Beobachter und vor Allem dem Parfümeur nicht entgangen sein, dass frischgepflückte, vollständig aufgeblühte Veilchen mitunter ebenfalls ganz geruchlos sind, während dieselben Blumen nach einiger Zeit wieder prachtvoll duften. Wenn neben dem an sich vollkommen übereinstimmenden Geruch auch diese Eigenthümlichkeit zugegeben wird, ist man dann nicht zu dem Schlusse berechtigt, dass das Ionon möglicherweise wirklich das riechende Princip der Veilchen ist oder zum Mindesten zu demselben in nahen Beziehungen steht?

Reindarstellung des Irisaromas (*Irons*). D. R.-P. 72840 für Haarmann & Reimer in Holzminden. Das riechende Princip des Irisrhizoms ist als ein nach der Formel $C_{13}H_{20}O$ zusammengesetztes Keton (Iron genannt) ermittelt worden. Das alkoholische oder ätherische Extract des Irisrhizoms wird der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Das Destillat, welches neben Iron organische Säuren (Myristinsäure, Oelsäure u. s. w.), ferner Methylester dieser Säuren, Alkohole höherer Reihen und kleine Mengen von Aldehyden enthält, wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung behufs Abtrennung der darin vorhandenen freien Säuren mit verdünnter Alkalilauge ausgeschüttelt und der Rückstand in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung schwacher alkoholischer Alkalilauge ausgesetzt, wodurch die Verseifung der organischen Säureester erfolgt. Das in Wasser gegossene Product wird mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand dieses im Dampfstrom destillirt. Aus dem zuerst übergehenden Rohiron lässt sich nach Entfernung kleiner Mengen von Aldehyden, sowie von anderen Verunreinigungen durch schwache Oxydationsmittel mit Hülfe des Condensationsproductes mit Phenylhydrazin oder einem anderen substituirten Ammoniak das reine Iron abscheiden. Es siedet unter 16 mm Druck bei 144° und verbindet sich als Keton mit Phenylhydrazin, dagegen nicht mit

Natriumbisulfit. Jodwasserstoffsäure führt das Iron bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{18}$ über, welcher unter 12 mm Druck bei 115 bis 120° siedet.

Ivaöl ist von prächtig aromatischem Geruch und Geschmack und von blauer Farbe. Sein specifisches Gewicht ist nach Schimmel u. Co.[1]) 0,932. In der am niedrigsten siedenden Fraction konnte durch die Hirschsohn'sche Jodolreaction Cineol nachgewiesen werden. In den hochsiedenden Antheilen ist der mehrfach erwähnte intensiv blaue Körper enthalten.

Kalmusöl. Das *terpenfreie Kalmusöl* ist nach Mittheilungen von H. Hänsel[2]) schwerer als Wasser, in der Kälte trübe; 6 g genügen, um 100 Liter stark zu aromatisiren, ohne die mindeste Trübung zu verursachen. Die meisten Terpene enthält das aus Schalen destillirte Kalmusöl, die ganze, ungeschälte Wurzel verhältnissmässig weniger und mehr sauerstoffhaltige Bestandtheile.

Kamillenöl. Kachler hatte festgestellt, dass sich aus allen Fractionen des über freiem Feuer destillirten Kamillenöels mit verdünnter Kalilauge eine Säure ausschütteln liess, die sich durch die Analyse als Caprinsäure zu erkennen gab. Dieser Umstand lässt auf die Gegenwart von Estern schliessen, die bei der Destillation theilweise zersetzt wurden, eine Vermuthung, die sich durch die Ausführung mehrerer Verseifungen bestätigte. Schimmel u. Co.[3]) fanden als durchschnittliche Verseifungszahl 45 (d. h. 45 mg KOH waren zur Verseifung von 1 g Oel nötig). — Die Fähigkeit des Kamillenöls, bei niederer Temperatur zu einer butterartigen Masse zu erstarren, wird durch einen Gehalt an Paraffin bedingt. Dieses Paraffin ist schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich und hält hartnäckig den blauen Bestandtheil des Oels zurück. In ganz reinem Zustande ist es schneeweiss, schmilzt bei 53—54° und zeigt alle Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffs der Paraffinreihe. Dass jedoch ein einheitlicher Kohlenwasserstoff vorliegt, soll natürlich nicht gesagt sein, es ist nach den Erfahrungen mit dem Rosenöel-Stearopten wahrscheinlich, dass man es auch hier mit einem Gemenge homologer Kohlenwasserstoffe zu thun hat. Das Vorkommen von Paraffin ist vor einiger Zeit auch noch in den Blüthen einer anderen Pflanze constatirt worden. Wie in einer Dissertation von B. Börner gezeigt wird, lässt sich aus den Blüthen von Arnica montana mit Petroläther ein Kohlenwasserstoff (oder ein Gemenge von solchen der Reihe $CnH_{2}n + 2$) ausziehen, dessen Schmelzpunct bei 63° liegt. Aus dem Oele der Blüthen der bitteren Orange scheidet sich bekanntlich in der Kälte ebenfalls ein fester Körper ab, dessen Schwerlöslichkeit in Alkohol sowohl als auch die Art seiner Ausscheidung aus dem Oele beim Abkühlen, den Schluss sehr wahrscheinlich machen, dass auch hier das Stearopten aus einem paraffinartigen Körper besteht. Hier-

1) Ber. Oct. 1894. 2) Ber. Oct. 1894.
3) Ber. 1894, Oct.

nach dürfte wohl das Paraffin als ein in den Blüthentheilen der Pflanzen ziemlich allgemein vorkommender Bestandtheil anzusehen sein.

C. Gillet[1]) ist der Ansicht, dass keine der bis heute ausgesprochenen Vermuthungen über die *Constitution des Kamphers* den bekannten Eigenschaften desselben völlig Genüge leistet. Er gelangte durch Condensation von Aceton mittels Säuren oder Alkalien zu zwei verschiedenen Phoronen, welche dem Kampher analog sind, aber eine CH_2-Gruppe weniger im Molekül enthalten. Daraufhin betrachtet Gillet den Kampher als ein Phoron, in welchem ein Wasserstoffatom durch CH_3 ersetzt ist. Er erhielt in der That durch Condensation von zwei Molekülen Aceton mit einem Molekül Methylaceton einen krystallinischen, sublimirbaren, dem Aussehen und dem Geruch nach mit dem Kampher identischen Körper. Zur Ausführung einer Analyse mangelte es noch an Material.

Behandelt man *Kampher* mit Salpetersäure, so entstehen vorzugsweise Kamphersäure und Kamphoronsäure — an Gewicht ca. $^2/_3$ des angewendeten Kamphers —; dieselben krystallisiren aus, während ein Gemenge anderer Säuren in Form eines gelben Sirups zurückbleiben. Aus dieser Mutterlauge hat Bredt[2]) im Verlauf seiner Forschung über die Constitution des Kamphers reine Säuren isolirt, indem er den Sirup sterilisirte und sodann fractionirt destillirte bei 14 mm Druck. Die Fraction von 90 bis 95° enthielt Oxalsäureester und Dimethylmalonsäureester; diejenige von 100 bis 102° Bernsteinsäureester und Trimethylbernsteinsäureester. Mit der Entstehung dieser 6 Säuren steht die von Bredt aufgestellte *Kampherformel* durchaus in Uebereinstimmung:

$$
\begin{array}{ccccc}
CH_2 & — & CH & — & CH_2 \\
| & & | & & | \\
| & CH_3 — & C & — CH_3 & | \\
| & & | & & | \\
CH_2 & — & C & — & CO \\
 & & | & & \\
 & & CH_3 & &
\end{array}
$$

In Fortsetzung der Arbeiten über Terpene und Terpenderivate von O. Wallach[3]) seien hier aus einer Abhandlung zur Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele kurz die Hauptfeststellungen bezüglich der mit dem *Kampher isomeren Verbindungen* wiedergegeben. Während man früher nur wenige mit dem Kampher isomere Verbindungen kannte, sind in letzterer Zeit die Kenntnisse derart erweitert, dass man jetzt 4 Hauptgruppen cyklischer Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16}O$ unterscheiden kann: Die erste Gruppe bilden gesättigte Ketone, zu denen der Kampher selbst und das nahe verwandte Fenchon gehören. Vielleicht gehört

---

1) Journ. f. pract. Chem. 1894, 1. 2) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, 2092—99. 3) Ann. Chem. 1893, 297, 105.

hierher auch das Thujon, dessen chemischer Charakter aber von dem des Kamphers und Fenchons sehr abweicht. — Die zweite Gruppe bilden ungesättigte Ketone. Von natürlich vorkommenden Verbindungen gehört hierher das Pulegon. Synthetisch gewonnen sind aus dieser Gruppe 3 Hydrocarvone. — Die dritte Gruppe bilden ungesättigte Alkohole und gehören dazu die Oxy-dihydrocymole. — Die vierte Gruppe endlich bilden ungesättigte Oxyde, als deren Repräsentant das Pinol bekannt ist. — Bezüglich der physikalischen Eigenschaften ist zu bemerken, dass die Verbindungen der zweiten Gruppe erheblich höher sieden als die der ersten und vierten. Dagegen zeichnen sich die Verbindungen der vierten Gruppe durch ein besonders hohes specifisches Gewicht aus.

J. Bertram und H. Walbaum [1]) berichten über ein *Isoborneol*. Durch Erwärmen von Kampher mit einem Gemisch von Essigsäure und kleinen Mengen Mineralsäure gelangten die Verfasser zu einem Ester der Formel $CH_3COOC_{10}H_{17}$, aus welchem durch Erhitzen mit alkohol. Kalilauge ein fester Alkohol $C_{10}H_{18}O$ abgeschieden wird. Derselbe ist dem gewöhnlichen Borneol so ähnlich, dass sie ihn anfangs für identisch hielten, bei näherer Untersuchung erwies er sich als isomer. Dieses Isoborneol krystallisirte aus Petroläther in dünnen, federartigen Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser. Der Geruch ist dem des gewöhnlichen Borneols äusserst ähnlich. Das Isoborneol besitzt ein ausserordentlich grosses Sublimationsvermögen und schmilzt — im zugeschmolzenen Capillarröhrchen bestimmt — bei 212°. Bei der Behandlung mit Wasser entziehenden Agentien, z. B. mit Chlorzink oder Schwefelsäure, geht das Isoborneol unter Wasserabspaltung leicht und glatt in Kamphen über. Durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Einwirkung von Chromsäure wird das Isoborneol zu einem Keton $C_{10}H_{16}O$ oxydirt, welches von dem gewöhnlichen Laurineenkampher nicht zu unterscheiden ist. Bei der Reduction mit Natrium lieferte der so erhaltene Kampher ein Gemisch von Borneol und Isoborneol, dasselbe that der Laurineenkampher. Beide Borneole liefern bei der Oxydation denselben Kampher und das gewöhnliche Borneol des Handels erwies sich als ein Gemisch aus Borneol und Isoborneol. — Obige Ueberführung des Kamphers in den Essigsäureester und die des letzteren in Isoborneol benutzten Bertram und Walbaum zum Nachweise von *Kampher in ätherischen Oelen*. Sie konnten das Kamphen so nachweisen im Citronellöl, im Ingweröl, im Kessoöl aus der japanischen Baldrianwurzel und im Kampheröl. Diese Methode stösst dort auf Schwierigkeiten, wo zugleich grosse Mengen von Pinen vorhanden sind, welches dabei zu Terpineol hydratisirt wird, welches ungefähr den gleichen Siedepunct wie das Isoborneol besitzt und grosse Mengen des letzteren in Lösung zu halten vermag.

Aetherisches Oel aus dem Rhizom von Kaempferia rotunda L.

---

1) Journ. f. pract. Chem. 1894, 49, 15.

Nach der Beobachtung von v. Romburgh betrug die Oelausbeute 0,2 %. Das specifische Gewicht des frischen Oeles schwankt zwischen 0,886 und 0,894 bei 26°. Bei der Destillation siedete ein Theil unter 200°, ein anderer hauptsächlich bei 240°. Schimmel u. Co. [1]) fanden das spec. Gew. von 0,945 bei 15° und Drehung des polarisirten Lichtstrahls um 13° 4′ nach rechts (bei 100 mm Rohrlänge). Das Oel besitzt eine gelbe Farbe und einen zuerst kampherartigen, später entschieden estragonähnlichen Geruch, der vermuthlich durch die Anwesenheit von Methylchavicol, dem isomeren Anethol (siehe Estragon-Oel), bedingt wird. Nachgewiesen ist jetzt nur die Gegenwart von Cineol.

Knoblauchöl. Schimmel u. Co. [2]) erhielten 10 g Knoblauchöl aus 16 kg Knoblauch.

Koriander-Oel kommt vielfach mit süssem Pomeranzen-Oel verfälscht vor. Ein reines Oel muss nach Schimmel u. Co. [3]) mit drei Theilen 70 volum-procentigem Spiritus unbedingt eine klare Lösung geben.

Kümmelöl. O. Wallach berichtete über das *Verhalten des Carvons bei der Reduction.* Erwärmt man das Carvon mit wässerigem oder alkoholischem Alkali und Zinkstaub, so verschwindet der Carvongeruch nach einiger Zeit vollkommen. Das erhaltene Oel hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, zeigte aber nicht die Eigenschaften eines Alkohols $C_{10}H_{15}OH$, sondern die eines Ketons. Auch bei der Reduction des Carvons in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhielt Wallach Bihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$, das mit Hülfe seiner Bisulfitverbindung in reinem Zustande isolirt werden konnte. Bei weitergehender Reduction entsteht nebenbei etwas Bihydrocarveol $C_{10}H_{17}OH$, welches erhalten wird, wenn man Carvon $C_{10}H_{14}O$ in alkoholischer Lösung mit Hülfe metallischen Natriums reducirt.

Wallach [4]) veröffentlichte weitere Resultate seiner Forschungen über Verbindungen der Carvonreihe: Durch Einwirkung von Schwefelsäure wird das Carvoxim vollständig umgelagert, es entsteht dabei eine krystallisirende Base, welche bei 173—174° schmilzt und als Amidothymol erkannt wurde. Bei der Oxydation giebt dieselbe Thymochinon, Schmelzp. 45—46°, aus welchem mit schwefliger Säure das bei 140° schmelzende Thymohydrochinon gebildet wird. Wird Carvoxim mit Alkalien erhitzt, so entsteht Carvacrylamin. Reducirt man das Carvon (Carvol) mit Natrium in alkoholischer Lösung, so entsteht Bihydrocarveol $C_{10}H_{17}OH$, erwärmt man dagegen das r-Carvon in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Alkali und Zinkstaub, so wird hauptsächlich l-Bihydrocarvon gebildet, welches vollkommen identisch ist mit der durch Oxydation des r-Bihydrocarveols erhaltenen Verbindung. Das Carvon wird also bei der Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen nicht zu einem Alkohol, sondern zu einem Keton reducirt.

---

1) Ber. 1894, Apr. 2) ebenda Oct. 3) ebenda Apr.
4) Ber. von Schimmel u. Co. Oct. 1894.

Wird l-Bihydrocarvoxim mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht Iso-l-Bihydrocarvoxim. Die beiden Oxime unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Bromwasserstoff in Eisessiglösung, mit welchem Reagens das Bihydrocarvoxim ein schön krystallisirendes Additionsproduct $C_{10}H_{17}BrNOH$ giebt, welches beim Erhitzen in das Bromhydrat des Carvacrylamins übergeht. Das Iso-Bihydrocarvoxim giebt dagegen mit Bromwasserstoff keine in Wasser unlösliche Verbindung, scheidet sich vielmehr auf Zusatz von Alkali unverändert wieder aus. Wallach hat ferner gebromte Derivate des Carvons und des Bihydrocarvons darstellt, welche zum Theil sehr charakteristische, schön krystallisirende Verbindungen darstellen. Schliesslich möge hier noch des Iso-Carvons gedacht sein, welches Wallach aus dem Pinylamin dargestellt hat, indem er dasselbe mit Natriumnitrit erwärmte und den gebildeten Alkohol $C_{10}H_{16}O$ mit Chromsäure oxydirte. Das Iso-Carvon siedet von 222—224°, sein spec. Gew. beträgt 0,989 bei 19°, $n_D = 1{,}5067$. Der Geruch des Iso-Carvons ist vollkommen verschieden von dem des gewöhnlichen Carvons (Carvols) und erinnert an Pfefferminze. Mit Hydroxylamin giebt es ein bei 98° schmelzendes Oxim, mit Schwefelwasserstoff eine feste, in Alkohol fast unlösliche Verbindung.

Wallach [1]) hat einen neuen *Uebergang vom Limonen zum Carvon (Carvol)* aufgefunden. Wird Limonentetrabromid mit alkoholischer Kalilösung oder Natrium-Aethylat oder -Methylat erhitzt, so entsteht nicht, wie früher angegeben, ein Monobromid $C_{10}H_{15}Br$, sondern ein gebromter Aether $C_{10}H_{14}BrOC_2H_5$ bez. $C_{10}H_{14}BrOCH_3$. Wird der letztgenannten Verbindung durch Erwärmen mit Natrium Brom entzogen, so wird der Methyläther des Carveols $C_{10}H_{15}OCH_3$ gebildet. Dieser ist eine angenehm riechende, bei 210—212° siedende Flüssigkeit von 0,906 spec. Gew. bei 20°. Bei der Oxydation dieses Aethers mit Chromsäure entstand Carvon, welches durch das bei 92° schmelzende Carvoxim identificirt wurde. Bei der Einwirkung von Natrium-Methylat auf Terpineoltribromid wird ebenfalls Carveolmethyläther gebildet.

Auch von anderer Seite sind Studien über *Derivate des Carvols* erfolgreich aufgenommen worden. A. Baeyer [2]) erhielt durch Eintragen von Carvon (Carvol) in Eisessig-Bromwasserstoff Hydrobromcarvon vom Schmelzp. 32°. Aus diesem wird bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge nicht Carvon, sondern ein Isomeres, das bei 210—215° siedende Eucarvon erhalten. Im Geruch erinnert es an Menthon und geht, wenn es einige Zeit bis zum Siedepunct erhitzt wird, glatt in Carvacrol über. Den Namen Eucarvon verdankt es seiner Eigenschaft, beim Kochen mit methylalkoholischem Kali eine schön tiefblaue Färbung zu geben. Bei der Reduction verhält das Eucarvon sich dem Carvon analog und giebt Dihydroeucarvool, welches stark nach Menthol riecht. Dieses geht durch Behandlung mit dem Beckmann'schen Chromsäure-

---

1) Liebig's Annal. d. Chem. 281, 127.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 810. 1915.

gemisch in Dihydroeucarvon über. Wird letzteres auf gleiche Weise wie das Carvon mit Eisessig-Bromwasserstoff und darauf mit alkoholischem Kali behandelt, so erhält man ein nach Kampher und Pfefferminze riechendes Oel, das Caron, welches beim längeren Erhitzen auf seinen Siedepunct in Carveol übergeht. Dihydrocarvon lagert sich beim Eintropfen in mit Eis gekühlte Schwefelsäure in Carveol um.

Oxyterpenylsäure $C_8H_{12}O_5$ erhielt O. Best [1]) bei der *Oxydation von Carvol* mit einer 4 %igen Lösung von Kaliumpermanganat.

Lavendelöl besteht nach G. Bouchardat [2]) im Wesentlichen aus Linalool, Eucalyptol und Laurineenkampher. Ausserdem hat Verf. im Lavendelöl nachgewiesen: Borneol, Geraniol, Terpilenol, Terpinen (s. auch Spiköl).

Aus einer grossen Reihe von Versuchen, welche Schimmel u. Co. [3]) innerhalb des letzten Jahres an *französischen Lavendelölen* aus den besten und verschiedensten Quellen vorgenommen haben, hat sich ergeben, dass reinen Destillaten folgende Eigenschaften zukommen: spec. Gew. 0,883—0,890 bei 15° C.; Löslichkeit von 1 Vol.-Theil in 3 Vol.-Theilen 70 %igem Alkohol; optische Drehung schwankend zwischen — 5° bis — 8° (in einem Rohr von 100 mm Länge); Estergehalt von 30—40 %. — Bei einer Geruchs-Vergleichung der reinen Oele sowohl untereinander, als auch mit den verfälschten Oelen, ergab sich übereinstimmend, dass die Oele mit dem höchsten Estergehalt auch den feinsten Wohlgeruch besassen. Bei den beiden Sorten, welche Sch. u. Co. führen, garantiren sie einen Estergehalt von nicht unter 36, bezw. 30 %. — Vor ganz wasserhellen Lavendelölen muss gewarnt werden und zwar aus dem einfachen Grunde, weil dieselben rectificirt sind und durch die Rectification der Estergehalt vermindert wird. Die rectificirten Oele besitzen auch durchweg einen faden Geruch. Ein reines Mitcham-Lavendelöl weist einen Estergehalt von nur 7 % auf. Der besondere Charakter, bezw. Nebengeruch dürfte auf der Anwesenheit von Cineol beruhen, von dem es grössere Mengen enthält.

Lemongrassöl. Neue chemische Untersuchungen liegen über die *ätherischen Oele von Andropogon citratus und Andropogon Schoenanthus* vor. Barbier und Bouveault [4]) bestätigen das Vorhandensein von sog. Citriodoraldehyd, das von Dodge in dem sogen. Lemon grass oil (von A. citratus) aufgefunden wurde, constatirten aber ausserdem noch in wechselnden Mengen ein Terpen und ein Aceton von der Formel $C_8H_{14}O$, das bei 169—170° siedet und einen sehr angenehmen penetranten Geruch besitzt. Nach Ansicht der genannten Forscher ist diese Verbindung ein neues Methylheptenon, das sich von dem Keton, welches Wallach durch Erhitzen des Cineolsäureanhydrids, Tiemann und Semmler durch

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 1218. 2) Compt. rend. 117. 53.
3) Ber. Apr. u. Oct. 1894. 4) Compt. rend. 118, 983 u. 1154.

Oxydation des Citrals erhalten haben, unterscheidet. Dem Citriodoraldehyd legen B. und B. den Namen Lemonal bei, während sie den Namen Lemonol einem Alkohol geben, den sie in dem Oele von A. Schoenanthus auffanden. Dieser ist von dem Geraniol vollständig verschieden (s. auch S. 480).

Schimmel u. Co.[1]) fanden im Gegensatz zu Barbier und Bouveault, dass das Methylheptenon mit dem von Wallach beschriebenen Keton übereinstimmt. Sch. u. Co. erhielten ferner aus dem Lemongrass-Oel einen alkoholischen Körper vom Siedep. 198 bis 200°, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, wahrscheinlich liegt Linalool vor.

Linaloeöl ist kürzlich mit 20 % Cocosöl verfälscht vorgekommen; in Kältemischung gestellt, erstarrte dieses Oel zu einer butterartigen Masse, auf Zusatz von Alkohol blieb auch bei gewöhnlicher Temperatur ein weisser Bodensatz sichtbar. 1 Theil unverfälschtes Linaloeöl muss nach Schimmel u. Co.[2]) mit 2 Theilen 70 %igen Alkohols eine klare Lösung geben.

Barbier und Bouveault[3]) gaben einige Notizen über die *Oxydationsproducte des Licareols (Linalools).* Bei gelinder Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen daraus Aceton, „Licareal" $C_{10}H_{16}O$, Methylheptenon, Essigsäure, Ameisensäure und Methylheptenoncarbonsäure $C_8H_{13}OCOOH$; bei energischer Oxydation wird dagegen neben Essigsäure und Ameisensäure Terebinsäure gebildet. Die Autoren glauben, dass das „Licareal", welches freilich nach ihrer eigenen Angabe nicht ganz rein war, von dem Citral (Geranial) verschieden sei, weil sie mit Paramidophenol eine Verbindung vom Schmelzp. 123,5° erhielten, während die entsprechende Verbindung des Citrals bei 116° schmilzt. — Schimmel u. Co.[4]) hatten schon früher als Oxydationsproduct des Linalools einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ gewonnen, welcher auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und seines chemischen Verhaltens für identisch mit dem Citral erklärt wurde; diese Beobachtung ist später von Tiemann und Semmler bestätigt worden. Mit Hülfe der Doebner'schen Reaction (s. S. 473) konnten Sch. u. Co. constatiren, dass sowohl die natürlich vorkommenden Aldehyde des Citronen-Oels und des Lemongrass-Oels, als auch die durch Oxydation des Linalools (Licareols) und des Geraniols (Lemonols, Rhodinols etc.) gewonnenen Citrale sämmtlich mit grösster Leichtigkeit und in vortrefflicher Ausbeute die charakteristische Citryl-β-naphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 196—197° gaben. Da auch die physikalischen Constanten und die chemischen Reactionen (Abspaltung von Cymol, Bildung der Oxime, Siedepunct der letzteren etc. etc.) sämmtlicher Citrale die vollste Uebereinstimmung zeigen, so kann an der Identität dieser Verbindungen nicht gezweifelt werden. Gelegentlich der Herstellung grösserer Mengen von Linalool haben Sch. u. Co. die Beobachtung gemacht,

1) Ber. 1894, Oct. 2) ebenda. 3) Compt. rend. 118. 1208.
4) Ber. 1894, Oct.

dass sich im Linaloe-Oel stets Spuren von Methylheptenon (identisch mit dem von Wallach aus Cineolsäure erhaltenen) und häufig geringe Mengen von Geraniol fertig gebildet vorfinden.

Lindenblüthenöl. Die Ausbeute (aus den Blüthen von Tilia argentea) ist nach H. Hänsel[1]) eine sehr minimale, sie betrug 0,018 %, der Geruch des Oeles ist sehr schön und eigenartig, an den des Honigs erinnernd. Schon bei mittlerer Zimmertemperatur bemerkt man feine Krystallnadeln, die sich beim Umrühren sehr schnell vermehren, so dass das Oel eine vaselinartige Consistenz erlangt; völlig klar erscheint das Oel erst über 20°, darunter beginnt eine Trübung, die sich bei 17,5° plötzlich derart vermehrt, dass beim Umrühren des Proberohres eine nicht mehr ausfliessende Masse entsteht, vorausgesetzt, dass man das Oel unter Umrühren bei der Erstarrungstemperatur einige Zeit belässt. Die optische Prüfung im 100 mm langen Rohre ergab in absoluten Kreisgraden berechnet — 4,7°, im Refractometer zeigte das Oel bei 25° einen Brechungsindex von 1,4826. Der Herstellungswerth wird für die Verwendung des Lindenblüthenöles kein Hinderniss sein, da es von hoher Intensität und sein Parfüm ein sehr dauerndes ist.

Löffelkrautöl wurde von Schimmel u. Co.[2]) für wissenschaftliche Zwecke hergestellt; die Ausbeute betrug 0,008 %, das spec. Gew. 0,954. Bei der geringen Ausbeute würde sich das echte Oel unerschwinglich hoch im Preise stellen.

Lorbeeröl. Das terpenfreie Lorbeeröl wird von H. Hänsel[3]) aus Lorbeerblättern dargestellt.

Macisöl. Das terpenfreie Oel von Hänsel[4]) ist dunkelgelb, von starkem und feinem Macisgeruch; sein spec. Gewicht beträgt 1,0426 bei 18°.

Bittermandelöl. Der grösste Theil der im Handel befindlichen sogenannten echten Bittermandelöle besteht nach Untersuchungen von Schimmel u. Co.[5]) aus künstlichem Benzaldehyd und aus Gemischen von solchem mit mehr oder weniger echtem Bittermandelöl. Die ausserordentlich scharfe Chlorreaction bietet im Verein mit Controlproben am eigenen Destillat zur Beurtheilung einen sicheren Anhalt.

Melissenöl. Das im Handel befindliche, sogenannte deutsche Melissenöl ist nach Schimmel u. Co.[6]) kein reines Destillat aus der Melisse; es ist vielmehr nach altem Brauche in der Weise hergestellt, dass es mit Citronenöl oder der grösseren Haltbarkeit wegen wohl auch öfter mit Zusatz von Citronellöl destillirt ist. Versuche, welche Sch. u. Co. anstellten, um aus diesjährigem Melissenkraut Oel zu gewinnen, waren negativ. Der Gehalt der getrockneten Blätter an ätherischem Oel ist ein so winziger, dass sich das echte Oel auf mehrere Tausend Mark für 1 kg stellen würde. Im nächsten Jahre sollen die Versuche mit frischem, d. h.

---

1) Ber. Oct. 1894. 2) Ber. 1894, Oct.
3) Ber. von H. Hänsel 1894, Apr. 4) ebenda Oct.
5) Ber. von Sch. u. Co. 1894, Apr. 6) ebenda Oct.

ungetrocknetem Material wiederholt werden. An dem gewonnenen Melissenöl wurde mit Hülfe der Doebner'schen Reaction (s. S. 473) festgestellt, dass es Citral enthält.

Interessante Notizen giebt John C. Umney[1]) über *ätherisches Muskatnussöl.* Er verglich ein sehr verdächtig scheinendes Muster (No. 1) fremder Provenienz mit 2 anderen ebenfalls ausländischer Herkunft und einem vierten, englischen Präparat. No. 1 war in 94 volumprocentigem Alkohol in jeglichem Verhältniss nur theilweise löslich, während 2, 3 und 4 sich sehr leicht in gleichem Volum Alkohol von der genannten Stärke lösen. Die specifischen Gewichte der Muster variirten sehr, auch ergab sich bei den einzelnen Destillationsfractionen ein gewaltiger Unterschied. Die Fractionen von unter 180° wurden wiederholtermaassen über metall. Natrium abdestillirt und zeigten nur einen kleinen Unterschied hinsichtlich der bei 163—165° C. siedenden Terpene, während sich im Uebrigen eine bemerkenswerthe Differenz nicht finden liess. Die von 1 enthielten einen beträchtlichen Antheil von ölförmigen Kohlenwasserstoffen, die durch Schwefelsäure nicht angegriffen wurden; No. 4 enthielt eine kleine Spur von fettem Oel, aus welchem leicht Myristicinsäure abgeschieden werden konnte. Mit Ausnahme von No. 1, bei dem die Verfälschung klar zu Tage lag, stimmten alle anderen Oele ziemlich überein. Eine spätere Ausgabe der brit. Pharmakopöe sollte sich nach dem Verfasser die von der U. S. Pharm. gestellte Forderungen zu eigen machen, den Spielraum für das spec. Gewicht aber etwas erweitern. Diese schreibt vor, dass das Oel in gleichem Volum Alkohol und in gleichem Volum Eisessig und in allen Verhältnissen in Schwefelkohlenstoff löslich sei und ein spec. Gewicht bei 15° C. = 0,870 bis 0,900 besitze. Eine Erweiterung von 0,870 bis 0,910 erscheine angezeigt. Folgende sind die vom Verfasser erzielten Resultate:

	No. 1. fremdes Oel	No. 2. fremdes	No. 3. fremdes	No. 4. englisches
Spec. Gewicht bei 15° C.	0,955	0,884	0,886	0,907
Löslichkeit in Alkohol vom spec. Gewicht von 0,820	nicht ganz löslich in jedem Verhältniss	löslich in gleichem Vol.	löslich in gleichem Vol.	löslich in gleichem Vol.
Fraction unter 180°	0,54 %	61,0	63,1	60,5
180—200°	2,5	18,4	19,1	10,8
200—260°	58,1	14,2	13,9	7,2
260—290° C.	27,1	1,3	—	7,7
Rückstand berechnet durch Differenz	11,76	4,1	3,9	13,8

Nelkenöl. Das terpenfreie Oel von Hänsel hat einen im Dampf-

1) The pharm. Journ. and Transactions 1894, 1245, 935.

strom nicht zu entfernenden Wassergehalt von $3^1/_3$ %, besteht im Uebrigen aber aus reinem Eugenol und siedet wie dieses bei 247,8° [1]).

Aus dem Sesquiterpen des *Nelken-Oels,* dem *Caryophyllen,* hat Wallach [2]) das Nitrosat $C_{15}H_{24}N_2O_4$ dargestellt, welches bei 148—149° schmilzt und durch Umsetzung mit Piperidin das Nitrolamin $C_{15}H_{24}(NO)NHC_5H_{10}$ (Schmelzp. 141—143°) giebt. Von dem Caryophyllenalkohol $C_{15}H_{25}OH$ wurde das Acetat und das Urethan dargestellt. Aus dem schon früher beschriebenen Jodid $C_{15}H_{25}J$ erhielt W. durch Einwirkung von Natrium einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$, welcher bei 144—145° schmilzt und ein grosses Krystallisationsvermögen besitzt. Derselbe nimmt kein Brom auf und zeigt gegen Oxydationsmittel eine ähnliche Beständigkeit wie die Paraffine.

Die charakteristischen Merkmale eines *reinen Eugenols* sind nach Schimmel u. Co. [3]) klare Löslichkeit in 1—2 %iger Kalilauge; spec. Gew. 1,07 bei 15°, Siedep. 253—254°.

Mutterkrautöl von Pyrethrum parthenium ist nach Schimmel u. Co. [4]) von dunkelgrüner Farbe; Ausbeute 0,068 %, spec. Gew. 0,960 bei 15°; enthält Borneol.

Das *ätherische Oel von Myrica cerifera,* aus deren Blättern von Schimmel u. Co. [5]) zu 0,021 % erhalten, hat eine grünliche Farbe und ist von sehr angenehmem, aromatisch-gewürzigem Geruch. Spec. Gew. 0,886.

Orangenblüthenöl. Zur Verpackung des Neroliöles benutzen Schimmel u. Co. [6]) seit einiger Zeit nur noch gelbe Glasflaschen, weil das Oel in Blech- oder Kupfergefässen oft einen unangenehmen metallischen Beigeruch annimmt.

Um für wissenschaftliche Untersuchungen des Neroliöles eine sichere Unterlage zu gewinnen, haben Schimmel u. Co. [7]) eine grössere Parthie in Salz conservirter frischer Orangenblüthen aus Südfrankreich kommen lassen und dieselben nach folgenden verschiedenen Systemen verarbeitet. Einmal wurden die Blüthen mit Wasser destillirt, das neben dem direct sich abscheidenden Oel noch erhaltene ölhaltige Wasser durch Kohobation von dem Oel befreit und letzteres Oel mit dem ersteren gemischt. Das Oel war also vollständig normal. Das andere Mal wurde, wie es meistens in Südfrankreich geschieht, nur das Oel gewonnen, welches sich bei der Destillation sogleich abscheidet, während das Orangenblüthenwasser separat aufgefangen und getrennt gehalten wurde. Es wurden bei beiden ganz verschiedenen Destillationsmethoden Neroliöle erhalten, die unter sich nur wenig verschieden waren, von einigen Destillaten französischen Ursprunges jedoch erheblich abwichen. Das erstere Oel besass folgende Eigenschaften: Spec. Gew. 0,876, optische Drehung —0° 52′ (im

1) Ber. v. H. Hänsel Oct. 1894. 2) Liebig's Annal. d. Chem. 279, 391.
3) Ber. 1894, Apr. 4) ebenda Oct. 5) ebenda.
6) ebenda Apr. 7) ebenda Oct.

100 mm-Rohre), in 80%igem Alkohol löslich; das Letztere: Spec. Gew. 0,872, optische Drehung — 0° 40' (im 100 mm-Rohre), in 80%igem Alkohol löslich. Der Stearoptengehalt beider Oele war sehr gering. Da Neroliöl bekanntlich häufig mit Petitgrainsöl und Bergamottöl verfälscht wird, sei es durch directen Zusatz oder durch Besprengen der Blüthen bei der Destillation, so war es von Interesse, die Verseifungszahlen der obigen Destillate festzustellen. Beide Oele enthielten etwas freie Essigsäure. Die Verseifungszahl war in beiden Fällen 21. Da die Verseifungszahlen von Petitgrainsöl und Bergamottöl über 100 betragen, so muss ein Gemisch von Orangenblüthenöl mit diesen Oelen oder mit einem von beiden nothwendiger Weise eine höhere Verseifungszahl als reines Oel besitzen. Einige Orangenblüthenöle des Handels, deren Herkunft eine gewisse Garantie für die Echtheit bieten könnte, lieferten verhältnissmässig niedrige Zahlen, d. h. bis 38, die Mehrzahl dagegen solche von 50—80. Wnnn nun auch die Bestimmung der Verseifungszahl allein nicht genügt, um über die Qualität eines Neroliöles zu entscheiden, so wird doch dieselbe im Verein mit den physikalischen Untersuchungsmethoden beachtenswerthe Dienste leisten.

Patchouli-Oel. Der Patchoulialkohol (Patchoulikampher) $C_{15}H_{26}O$ spaltet nach Wallach [1]) sehr leicht Wasser ab, unter Bildung von Patchoulen $C_{15}H_{24}$. Dieses letztere siedet bei 254 bis 255° und hat das spec. Gew. 0,939 bei 20°. Das Verhalten des Patchoulialkohols spricht dafür, dass sich das Hydroxyl in tertiärer Bindung befindet.

Das *ätherische Oel aus einer Pogostemon-Art,* nahe verwandt dem P. Patchouly, erhielten Schimmel u. Co. [2]) aus dem botanischen Garten zu Buitenzorg (Java). Das Oel ist von gelblicher Farbe und erinnert im Geruch an Patchouli, doch ist die Intensität des scharfen Patchouli-Geruches angenehm durch die Gegenwart einer anisaldehydartig riechenden Substanz abgemildert. Das spec. Gew. ist 0,961 bei 15° C. und das optische Drehungsvermögen — 32° 17' (bei 100 mm Rohrlänge).

Das ätherische Oel von *Persea gratissima* erhielten Schimmel u. Co. [3]) zu 10 g aus 2 kg Blättern; Farbe schwachgrünlich, spec. Gew. 0,9607. Das Oel enthält kein Anethol, wohl aber Methylchavicol, dessen Isomeres, von ausgesprochen anisartigem Geruch.

Pomeranzenöl, süsses. Während beim Citronenöl der Hauptbestandtheil, das Citral, bekannt ist, ist der eigentliche Träger des Orangenaromas noch unbekannt. Trotzdem bietet, wie Schimmel u. Co. [4]) mittheilen, beim Orangenöl der *Nachweis von Verfälschungen* weniger Schwierigkeiten als beim Citronenöl, zu dessen Vermischung sowohl Körper von geringerem als auch von gleichem und stärkerem Drehungsvermögen, als es selbst be-

1) Liebig's Annal. d. Chem. 279, 394. 2) Ber. 1894, Apr.
3) ebenda Okt. 4) ebenda.

sitzt, angewendet werden können, während beim Orangenöl nur solche mit niedrigeren Drehungszahlen in Betracht kommen. Desshalb hat bei letzterem fast jede Verfälschung eine Verminderung des Drehungsvermögens zur Folge und zwar ist diese so bedeutend, dass schon wenige Procente Terpentinöl durch den Polarisationsapparat mit Sicherheit entdeckt werden können. Unmöglich ist es hingegen, dieses Instrument zum Nachweise des destillirten Orangenöles oder der Abfallproducte bei der Darstellung des terpenfreien Orangenöles zu benutzen. Letztere können in Messina quantitativ von keinem Belang sein, beide aber geben, wenn in irgend beträchtlichem Verhältniss zugemischt, dem Oel eine helle Farbe, setzen das specifische Gewicht herab und beeinträchtigen den Geruch ganz bedeutend. Es bleibt somit Terpentinöl als ausschliessliches Fälschungsmittel übrig und obwohl sich solches auch durch fractionirte Destillation nachweisen lässt, so gelangt man doch weit schneller und einfacher durch den Polarimeter zum Ziel. Während früher Oele von einer Drehung von + 70° bis + 80° im Handel die Regel bildeten, sind derartige Mischproducte jetzt sehr selten geworden. Als geringste zulässige Drehung ist bei dem Süsspomeranzenöl + 96° anzusehen.

Von dem *terpenfreien Pomeranzenöl* genügen nach H. Hänsel[1]) 1½ g, um 100 Liter ausreichend zu aromatisiren.

Das Oel aus den Früchten von *Citrus decumana* besitzt nach Schimmel u. Co.[2]) einen ausserordentlich angenehmen, an bittere Pomeranzen erinnernden Geruch. Spec. Gew. 0,860 bei 15°, opt. Dreh. + 94° 30′.

Petersilienwurzelöl von Apium graveolens (0,08 %) hat nach Schimmel u. Co.[3]) das spec. Gew. 1,049 und scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle aus, wahrscheinlich Apiol.

Pfefferminzöl. L. Stahre[4]) hat eine Anzahl Pfefferminzölproben (22) einer eingehenden Untersuchung unterzogen und die Ergebnisse in einer Tabelle ersichtlich gemacht. Das D. A. stellt keine Forderung, die Farbe betreffend, auf. Pharm. Svec. fordert farblos oder schwach gelb, Dan. farblos oder gelblich, Pharm. Ital. farblos, strohgelb bis grünlich, U. S. P. farblos, gelblich oder grünlichgelb, Pharm. Austr. farblos oder schwach gelb — nur Pharm. Helvet. völlig farblos). Von den zur Untersuchung kommenden Proben waren 16 als schwach gelblich, 4 als gelblich und 2 als bräunlich gelb zu bezeichnen. — Fünf der schwachgelblichen Proben lieferten weniger wie 1 % Abdampfungsrückstand (= Harz), vier 1—2 %, vier 2—3 %, drei 3—4 %, die gelblichen geben resp. 1,7, 3,3, 3,9, 4,6 %, die bräunlichgelben 4,9 resp. 14,2 % (!). Als zulässiges Maximum des Abdampfungsrückstandes dürften 4 % zu betrachten sein. — Das spec. Gew. wird vom D. A. zu 0,9—0,91 bestimmt, Pharm. Dan. (Ital. und U. S.) 0,90

1) Ber. v. H. Hänsel Okt. 1894. 2) Ber. 1894. Apr. 3) ebenda.
4) Nord. Farm. Tidskr. 1894, durch Pharm. Ztg. 1894, 154.

bis 0,92 (Helvet. 0,9–0,91). In Schimmel's u. Co. Oktoberbericht 1893 werden als spec. Gew. angegeben für: Mitchamöl 0,905—0,91, deutsches 0,895—0,92, französisches 0,92, amerikanisches 0,91 bis 0,92, japanisches 0,89—0,91. Wie aus der Tabelle ersichtlich, bewegen sich 20 der untersuchten Oele innerhalb dieser Grenzwerthe, während 2, und zwar die bräunlich-gelben, höher, bei 0,925 und 0,941 lagen. — Bei der Beurtheilung der Pfefferminzöle nach Schimmel's Gefrierprobe scheint Vorsicht geboten; von den sieben, die diese Probe nicht aushielten, waren einige nach allen Richtungen hin als völlig normal zu bezeichnen. — Die Brechungsindices — von Kremel zu 1,465—1,466 bei 15° C. für europäische, 1,456 für japanische gefunden — lagen zwischen 1,458 und 1,479 und scheint im Allgemeinen ein höherer Brechungsindex mit höherem specifischen Gewicht und grösserem Abdampfungsrückstand verbunden zu sein. — Die Bestimmung des Rotationsvermögens gab S. Veranlassung, durch Experimente zu constatiren, dass für das Pfefferminzöl in alkoholischer Lösung nicht (wie z. B. für Terpentinöl, — Landolt, das optische Drehungsvermögen, S. 62) eine Correction nöthig ist. Nach Schimmel u. Co. beträgt die Drehung — 20° bis — 32° im 100 mm-Rohre, die gefundenen Zahlen liegen alle innerhalb dieser Werthe. (In Pribram und Wender, Arzneistoffe, ist die Rotation mit — 38° bis — 55° im 100 mm-Rohre aufgeführt.)

F. B. Power und Cl. Clever[1]) haben *amerikanisches Pfefferminzöl* selbst dargestellt und eingehend untersucht. Die Ausbeuten waren: a) von frischem Wayne Countykraut 0,34 %, b) von theilweise getrocknetem Wayne Countykraut 0,67 %, c) von frischem wild wachsenden Kraut 0,10 %. Die Gegenwart folgender Bestandtheile wurde nachgewiesen: Acetaldehyd, Valeraldehyd, Essigsäure, Isovaleriansäure, Pinen (inactiv?) Phellandren, Linkslimonen, Cineol, Menthon, Menthol, Menthylacetat, Menthyl-Iso-Valerianat, Menthylester einer Säure $C_8H_{12}O_2$, $C_{10}H_{19}$—$C_8H_{11}O_2$, ein Lakton $C_{10}H_{16}O_2$, Cadinen $C_{15}H_{24}$. Menthen ist im amerikanischen Pfefferminzöl nicht enthalten. — Zur Ausführung der *Bestimmung des Mentholgehalts* verfährt man zweckmässig folgendermaassen: 20 g Pfefferminzöl werden mit 30 cc einer alkoholischen Normalnatronlauge (durch Auflösen von 23 g metallischem Natrium in 950 cc 95 %igem Alkohol und Auffüllen mit Wasser zu 1 l hergestellt) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen etwa eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, um die vorhandenen Ester des Menthols zu zersetzen. Dann titrirt man das nicht verbrauchte Alkali mit Normalschwefelsäure zurück, wobei als Indicator Phenolphtaleïn dient. Das verseifte Oel wird nunmehr mit viel Wasser wiederholt ausgewaschen und dann eine Stunde lang mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat in einem Kölbchen gekocht, das mit einem einge-

1) Pharm. Rundsch. Newyork 1894, 157; Ber. v. Schimmel u. Co. Apr. u. Okt. 1894; Arch. d. Pharm. 1894, 639.

schliffenen, als Rückflusskühler dienenden Rohr versehen ist. Nach dem Abkühlen wäscht man das Oel mehrere Male mit Wasser und verdünnter Sodalösung, trocknet mit Chlorcalcium und filtrirt. 8—10 g dieses Oeles werden dann, wie oben beschrieben, mit 50 cc alkoholischer Normalnatronlauge verseift und das nicht verbrauchte Alkali durch Titration bestimmt. Da jeder für die Verseifung verbrauchte Cubikcentimeter Normalnatronlauge 0,156 g Menthol oder 0,198 g Menthylacetat entspricht, so muss man, um den Procentgehalt an Menthol in dem ursprünglichen (nicht acetylirten, aber vom Ester befreiten) Oele zu ermitteln, für jeden verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkali 0,042 (die Differenz von 0,156 und 0,198) g von dem Betrag des zur Verseifung gelangten Oeles abziehen. Wenn beispielsweise *s* Gramm acetylirten Oeles *a* Cubikcentimeter Normalnatron erfordern, so berechnet sich der Gesammtgehalt *P* an Menthol (frei und als Ester) durch die folgende Formel:

$$P = \frac{a \times 15{,}6}{s - (a \times 0{,}042)}$$

Zwar wird hierdurch der in dem Oele vorhandene Mentholgehalt nicht ganz genau ausgedrückt, da bei dieser Berechnung angenommen ist, dass alles Menthol, welches als Ester zugegen ist, an Essigsäure gebunden sei, während er in Wirklichkeit theilweise auch mit Iso-Valeriansäure u. s. w. combinirt ist. Der hierdurch entstehende Fehler ist jedoch so gering, dass er unberücksichtigt bleiben kann. Da sich Menthon durch Reduction mit Leichtigkeit in Menthol überführen lässt, so wurde die oben beschriebene Methode auch zur Bestimmung des Menthongehaltes in dem selbstdestillirten Oele mit Erfolg angewendet. Nachdem in einem Theile des verseiften, vorher von Alkohol befreiten Oeles der Mentholgehalt bestimmt worden war, wurde ein anderer Theil nach dem Verdünnen mit dem zweifachen Volumen Alkohol einige Zeit mit metallischem Natrium zum Sieden erhitzt. Von dem darauf durch Wasser abgeschiedenen Oele wurde die Hälfte zur Mentholbestimmung benutzt, während die andere Hälfte nochmals der Behandlung mit Alkokol und Natrium unterworfen wurde. Der Mentholgehalt ergab sich wie folgt: im ursprünglich verseiften Oele 54,5 %, in dem ein Mal mit Natrium behandelten 67,0 % und in dem zweimal mit Natrium behandelten 67,3 %. Es war demnach anzunehmen, dass die Reduction des Menthons zu Menthol eine vollständige war. Aus diesen Daten berechnet sich der Menthongehalt in dem Oele zu 12,3 %. — Nachdem eine brauchbare Methode zur Mentholbestimmung vorhanden war, schien es ferner von Interesse zu sehen, ob und wie der verschiedene Mentholgehalt durch die fractionirte Destillation angezeigt wird. Zu dem Zwecke wurde eine Reihe von Pfefferminzölen auf folgende Weise fractionirt: 50 cc wurden in ein Fractionskölbchen mit hoch angeschmolzenem Seitenrohr gebracht und aus einem Metallbade so destillirt, dass ungefähr ein Tropfen pro Secunde überging. Zur Ablesung der Temperatur diente ein kurzes Thermometer, dessen Queck-

silbersäule sich ganz in Dampf befand. Das von 5 zu 5 Graden übergegangene Destillat wurde aufgefangen und gemessen. — Eine Betrachtung der gewonnenen Daten ergiebt Folgendes: Das specifische Gewicht des Pfefferminzöles schwankt zwischen 0,905 und 0,916. Ein höheres specifisches Gewicht wurde nur bei dem Mississippiöl und ein etwas niedrigeres bei dem entmentholisirten japanischen, welches natürlich nicht als normales Oel anzusehen ist, beobachtet. Das optische Drehungsvermögen ist beträchtlichen Schwankungen unterworfen und scheint in keinem directen Zusammenhang mit dem Mentholgehalte zu stehen. Man kann die Drehung normaler Oele als zwischen — 25° und — 35° liegend annehmen. Der Gehalt des als Ester vorhandenen Menthols bewegt sich zwischen 3,45 und 14,12 %. Für amerikanisches Pfefferminzöl kann man als normale Grenze einen Gehalt an Estermenthol von 6—10 % annehmen. Die Menge des freien Menthols variirt sehr stark und zwar von 24,2—72,7 %. Der Gehalt des normalen amerikanischen Oeles beträgt 40—50 %. Die mentholärmeren Oele müssen als theilweise entmentholisirt angesehen werden. Mitchamöl, sächsisches und besonders das japanische Oel sind reicher an Menthol als das amerikanische. Obwohl das Menthol als der wichtigste Bestandtheil des Pfefferminzöles gelten muss, so darf es doch keineswegs als der einzige Factor bei der Werthbestimmung in Betracht gezogen werden. Es spielen hierbei Geruch und Geschmack eine bedeutende Rolle; jedoch wird die Mentholbestimmung, ebenso wie die fractionirte Destillation, in vielen Fällen darüber Auskunft geben, ob ein Oel verfälscht oder entmentholisirt ist.

Ueber die beiden *isomeren Menthylamine* liegen neuere Mittheilungen von Wallach [1]) vor.

Als Fortsetzung einer früher in „Proceedings of the American Pharmaceutical Association“ 40 (1892) 273 veröffentlichten Arbeit von E. Kremers über Menthol, erschien kürzlich eine weitere Abhandlung von E. Kremers und L. C. Urban [2]). Es werden darin die Einwirkung von Benzylamin, Anilin, Piperidin und Ammoniak auf Menthennitrosochlorid beschrieben. Ferner wird über die Darstellung von Nitrosomenthen, Menthylamin, sowie über dessen salzsaures und salpetersaures Salz und endlich über einen Versuch zur Zurückverwandlung von Menthol aus Menthen berichtet. Es wurde nämlich beim Digeriren von Menthen mit Eisessig der Essigester eines Alkohols erhalten, welcher nach dem Verseifen eine mentholartig riechende Flüssigkeit darstellte, die jedoch bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Da es hiernach zweifelhaft bleibt, ob hier Menthol oder ein Isomeres entstanden ist, so gedenken die Verfasser noch weitere Versuche anzustellen.

In Fortsetzung seiner Mittheilungen zur *Kenntniss der Ter-*

---

1) Liebig's Annal. d. Chem. 276, 296; 277, 154.
2) Ber. von Schimmel u. Co. 1894. Apr.

pene und der ätherischen Oele zeigt O. Wallach[1]), dass sich die Oxime cyclischer Ketone leicht unter Abspaltung von Wasser in Nitrile verwandeln lassen. Hierbei ergab sich, dass bei dieser Nitrilbildung eine Aufspaltung des Kohlenstoffringes erfolgt und die cyclischen Verbindungen in ungesättigte aliphatische übergehen. Diese interessante Thatsache wird es dadurch noch mehr, dass die neuen künstlich gewonnenen Fettverbindungen in allernächster Beziehung stehen zu einigen, natürlich in ätherischen Oelen vorkommenden Substanzen, welche als Träger ausgezeichneter pflanzlicher Aromata betrachtet werden müssen. — Man gelangt z. B. vom gewöhnlichen Menthonoxim vom Schmp. 59° durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid zum Menthonitril $C_9H_{17}.CN$, welches bei 225—226° siedet. Kocht man dieses eine halbe Stunde mit Natriumalkoholat und bläst dann den Alkohol und das nicht angegriffene Nitril mit Wasserdämpfen ab, so krystallisirt beim Erkalten in atlasglänzenden Blättchen das Säureamid $C_9H_{17}CONH_2$, welches mit Menthonoxim isomer ist. — Bei der Reduction des Menthonitrils $C_{10}H_{17}N$ mittels Natrium in alkoholischer Lösung entstehen zwei Basen, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Oxalate leicht zu trennen sind: Menthonylamin oder aliphatisches Menthylamin $C_{10}H_{21}N$ bezw $C_{10}H_{19}NH_2$, welches ein schwer lösliches Oxalat giebt, und die Base $C_{10}H_{23}NO$, deren Oxalat leicht löslich ist. — Erwärmt man das Oxalat des Menthonylamins mit concentrirter Natriumnitritlösung und treibt mit Wasserdämpfen über, so zeigt das übergehende Product einen deutlich an Rosen erinnernden Geruch. Es lässt sich der Alkohol $C_{10}H_{19}.OH$ isoliren. Derselbe ist isomer mit Menthol, hat aber alle Eigenschaften eines Fettalkoholes. Er zeigt eine bedeutende Aehnlichkeit mit dem Linalool, von dem er in reinem, destillirtem Zustande im Geruch auch für Geübte schwer zu unterscheiden ist. Diese Aehnlichkeit erstreckt sich auch auf die Derivate. So hat das Acetat dieses Alkohols ganz den Bergamottgeruch des Linaloolacetats. — Durch Behandlung mit Eisessig und Chromsäure wurde der Alkohol in den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ übergeführt, welcher sich durch einen intensiven Apfelsinengeruch auszeichnet. Ein aus Ol. Aurantii corticis isolirter Aldehyd roch ungemein ähnlich diesem Aldehyd, nur trat gleichzeitig auch ein an Citral erinnernder Geruch hervor, sodass man es vielleicht mit einem Gemenge zu thun hat. Eine nähere Vergleichung des obigen Aldehyds mit dem aus Ol. Aurantii soll noch erfolgen.

Porschöl. Die Blätter des nicht blühenden Strauches von Ledum palustre L. gaben nach Schimmel u. Co.[2]) 0,3—0,4 % Ausbeute, die blühenden Zweigspitzen dagegen 1,2 % eines selbst bei Sommerwärme ganz mit Krystallen von Ledumkampher (Sesquiterpenhydrat, $C_{15}H_{26}O$ vom Schmelzpunct 105° C. durchsetzten Oeles.

---

1) Liebig's Ann. d. Chem. 1894, 278, 302.
2) Ber. v. Sch. u. Co. Okt. 1894.

Resedawurzel-Oel aus der Wurzel von Reseda odorata besteht nach Schimmel u. Co.[1]) fast vollständig aus Phenyläthyl-Senföl $C_6H_5C_2H_4NCS$. Es lässt sich nach der Hofmann'schen Methode synthetisch darstellen. Dieses künstliche Product besitzt den gleichen Geruch und liefert die gleichen Derivate wie das natürliche Oel. In geringerer Menge befindet es sich auch in den Stengeln und Blättern der Pflanze.

Reinfarrnöl. Von F. W. Semmler[2]) werden weitere Beobachtungen über das *Tanaceton* mitgetheilt. Erhitzt man Tanaceton im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 280°, so lagert es sich in Carvo-Tanaceton, einen Körper von ganz anderen Eigenschaften wie das Tanaceton, um. Sein Siedepunct liegt bedeutend höher, es besitzt einen ausgesprochen kümmelartigen Geruch und giebt mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmelzp. 92—93°. Nascirender Wasserstoff reducirt es zu Tetrahydro-Carvo-Tanaceton, welches nach Terpineol riecht. Im weiteren Verlauf seiner Abhandlung spricht Semmler die Ansicht aus, dass Tanaceton und Absinthon mit Thujon und Salvon nicht identisch seien, weil letztere keine Bisulfitverbindung liefern sollen. Schimmel u. Co. sind in diesem Puncte anderer Meinung und halten alle vier Körper für vollkommen gleich. Aus Salbei-Oel erhielten sie ohne besondere Schwierigkeiten die Bisulfitverbindung. Das aus dieser abgeschiedene Keton zeigte mit dem Tanaceton in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung.

Ein bereits früher erwähntes Oel, das Oel von Artemisia Barrelieri Besser. ähnelt im Geruch ungemein dem Thujon. Es gelang festzustellen, dass der weitaus grösste Theil desselben aus Thujon besteht und es dürfte sich daher am besten zur Darstellung von reinem Thujon eignen. Leider ist es bis jetzt noch nicht wieder gelungen, etwas von dem Oele aufzutreiben.

Rosen-Oel. Die schwankenden Ansichten über den *riechenden Bestandtheil des Rosen-Oeles* sind von Schimmel u. Co.[3]) klar gelegt worden. Eckart gab dem riechenden Bestandtheile die Formel $C_{10}H_{18}O$ und den Namen Rhodinol, Markownikoff und Reformatzky die Formel $C_{10}H_{20}O$ und den Namen Roseol. Neuerdings haben Monnet und Barbier angegeben, dass sowohl im französischen wie auch im afrikanischen Geranium-Oel beträchtliche Mengen Rhodinol enthalten seien; nach Untersuchungen von Schimmel u. Co. kommt in den genannten Oelen aber nur Geraniol vor. Durch Behandeln der Hauptfraction der flüssigen Bestandtheile des Rosen-Oeles, sowohl des türkischen, sowie auch des selbst destillirten, also zweifellos reinen deutschen Oeles, mit Chlorcalcium erhält man die von Jacobsen entdeckte Chlorcalciumverbindung des Geraniols, aus welcher das Geraniol durch Behandeln mit Wasser in Freiheit gesetzt wird. Das auf diesem Wege gewonnene Geraniol des Rosen-Oeles stimmt vollkommen mit den in gleicher Weise dargestellten Alkoholen aus dem Ge-

---

1) Ber. v. Sch. u. Co. 1894. Okt. 72. 2) ebenda Okt. 3) ebenda Apr.

ranium-Oel, dem Palmarosa-Oel und dem Citronell-Oel überein. Bei dieser Gelegenheit wurde noch festgestellt, dass das von Barbier durch Erhitzen des Linalools mit Essigsäureanhydrid dargestellte Licarhodol ebenfalls identisch mit Geraniol ist. Das chemische Verhalten des Rhodinols gleicht durchaus dem des Geraniols. Beide Alkohole liefern, mit wasserentziehenden Agentien behandelt, Terpene (Dipenten und Terpinen), bei gelinder Oxydation geben beide Citral, bei stärkerer Oxydation Valeriansäure etc. Es kann desshalb keinem Zweifel unterliegen, dass Rhodinol und Geraniol im Wesentlichen identisch sind; die etwas abweichenden Eigenschaften des ersteren rühren von der Anwesenheit geringer Mengen anderer noch nicht näher untersuchter Körper her. Diese Entdeckung wird voraussichtlich auch praktisch nicht ohne Folgen bleiben. Bei der *Prüfung des Rosen-Oeles* auf seine Reinheit wird man in Zukunft von anderen Voraussetzungen ausgehen müssen als bisher. Einige der jetzt gebräuchlichen Proben werden zwar ihren Werth behalten, so natürlich die Geruchsprobe, ferner die Feststellung der physikalischen Constanten, Schmelzpunct und Gefrierpunct, optische Drehung, die Bestimmung des Stearoptengehaltes und die Untersuchung des letzteren auf Walrath, Stearin u. dergl. Dagegen erscheint die Bestimmung des Gehaltes an Geraniol (Rhodinol) überflüssig, da die zur Verfälschung dienenden Oele ebenfalls grosse Mengen Geraniol enthalten. Zur Ausführung einer wissenschaftlich begründeten Prüfung des Rosen-Oeles ist es vor allen Dingen erforderlich, die Natur der riechenden Körper zu ergründen, welche ausser dem Geraniol darin enthalten sind, um deren Menge in notorisch reinen Oelen zu ermitteln. Ferner ist eine erneute, eingehende Untersuchung der zur Verfälschung benutzten Oele, also namentlich des Palmarosa-Oeles und der Geranium-Oele nothwendig, um auch in diesen die neben dem Geraniol vorhandenen Bestandtheile festzustellen, auf deren Gegenwart man alsdann das Rosen-Oel zu prüfen hätte.

Ueber den forensischen Nachweis des *Sadebaumöls* s. Toxikologie.

Santelöl. Die niedrigste Grenze für das *specifische Gewicht* von Oleum Santali ligni ist nach M. Conroy[1]) 0,972 bei 15° C.

Czernicki[2]) bemerkt, dass nicht allein die Holzart und die bei der Destillation angewendeten Temperatur- und Druckverhältnisse, sowie das Alter des Oeles das specifische Gewicht und die Alkohollöslichkeit beeinflussen, sondern dass man vielmehr bei der *Prüfung von Santelholzöl,* welches bereits in Kapseln gefüllt war, auch darauf Rücksicht zu nehmen habe, dass ganz geringe Mengen fetten Oeles durch die Art der Manipulation in den Kapselinhalt gelangen, da bei der Herstellung der Gelatinehülsen die Formen eingefettet werden. Seinen Erfahrungen nach beträgt die

1) Pharm. Journ. Transact. 1893. Nr. 1208, 145.
2) durch Pharm. Ztg. 1894. 292.

Menge des dadurch an der Gelatinehülle adhärirenden Oeles 1—3 mg per Kapsel, je nach deren Grösse von 0,15 bis 5 g.

Den krystallinischen Bestandtheil des *Oeles von Santalum Preisii* untersuchte Berkenheim[1]) genauer. Er fand den Schmelzpunct des Körpers bei 101—103° und stellte für seine Zusammensetzung die Formel $C_{15}H_{24}O$ auf. Unsere früher gemachte Angabe, dass die Substanz alkoholischer Natur sei, findet in der Darstellung des bei 68,5—69,5° schmelzenden, in grossen hexagonalen Tafeln krystallisirenden Essigesters ihre Bestätigung. Phosphorpentachlorid wirkt nicht auf Alkohol ein, hingegen wird mit Phosphortrichlorid ein Derivat $C_{15}H_{23}OCl$ vom Schmelzpunct 119—120,5° erhalten. Mit Hülfe der Natriumverbindung des Alkohols wurde ein flüssiger Methyläther gewonnen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand eine Säure $C_7H_{14}O_2$.

Muskateller Salbei-Oel, durch Destillation des reich mit Blüthen versehenen Krautes des Muskateller Salbeis, Salvia sclarea, gewonnen, hat ein specifisches Gewicht von 0,928 und dreht den polarisirten Lichtstrahl — 24° Der ausgesprochen lavendelartige Geruch des Oeles veranlasste Schimmel u. Co.[2]) eine Verseifung vorzunehmen, welche die ausserordentlich hohe Verseifungszahl 144 ergab. Aus dieser berechnet sich ein Gehalt von 50,4 % Linalylacetat, welches, dem Geruch nach zu schliessen, sicher ein Bestandtheil des Oeles ist.

Sassafrasblätteröl aus den frischen Blättern von Sassafras variifolium Kuntze oder S. officinale Nees gewonnen, ist eine interessante Neuheit. Das hellgelbe Oel zeigt nach Schimmel u. Co.[3]) einen ausserordentlich angenehmen, citronenartigen Geruch. Das spec. Gew. beträgt 0,872, die optische Drehung + 6° 25. Die Ausbeute belief sich auf 0,028 %.

Schafgarbenöl. Vielleicht dürfte sich dieses Oel zur wissenschaftlichen Untersuchung des in einer ganzen Reihe von ätherischen Oelen anwesenden blau gefärbten Bestandtheiles eignen, der in ziemlicher Menge darin enthalten zu sein scheint. Schimmel u. Co.[4]) wiesen im Schafgarbenöl Cineol nach; durch den Geruch ist dieser Körper nicht nachweisbar, weshalb anzunehmen ist, dass er nicht in beträchtlicher Menge darin vorkommt.

Schwarzkümmelöl zeigt eine prächtige himmelblaue Fluorescenz. Der Oelgehalt der Samen ist etwa 0,5 %. Das spec. Gewicht ist 0,906[5]).

Sellerieöl aus Samen. Der Hauptbestandtheil ist Rechts-Limonen, dessen Anwesenheit Schimmel u. Co.[6]) schon früher nachgewiesen haben. Der den charakteristischen Sellerie-Geruch bedingende Bestandtheil ist bis jetzt noch unbekannt.

Aether. Oel aus *Solidago canadensis* (0,63 %) ist nach Schimmel u. Co.[7]) von hellgelber Farbe und hat einen sehr angenehmen, süsslich aromatischen Geruch und bei 15° 0,859 spec. Gew.

---

1) Nach einem Referat in Journ. of the chem. Soc. 1893. 666.
2) Ber. von Sch. u. Co. Okt. 1894, 38. 3) ebenda 73. 4) ebenda Okt. 1894. 5) ebenda. 6) ebenda. 7) ebenda Apr.

Spiköl. Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen des Oels von Lavandula spica hat G. Bouchardat[1]) neuerdings auch noch Camphen darin aufgefunden. Dasselbe wurde durch Zerlegung des Monochlorhydrats mit Kaliumacetat isolirt und durch Ueberführung in Borneol (mittels krystallisirter Ameisensäure) charakterisirt. Als Hauptbestandtheile sind Cineol, Linalool und Kampher zu betrachten, während Terpineol, Borneol und Geraniol, sowie die Terpene nur in geringen Mengen vorkommen. Die Zusammensetzung des Spiköls scheint damit wirklich endgültig ermittelt zu sein; man vermag in der That aus den genannten Körpern Gemische herzustellen, welche von dem natürlichen Oele in keiner Weise zu unterscheiden sind. Der Geruch des Spiköls erinnert bekanntlich zugleich an Rosmarinöl und an Lavendelöl. Auch diese Thatsache erklärt sich auf das befriedigendste durch die Zusammensetzung des Oeles: Das Rosmarinöl enthält neben Terpenen (Pinen) Cineol, Borneol und Kampher, das Lavendelöl besteht dagegen hauptsächlich aus Linalool und Estern desselben, sowie aus geringen Mengen von Geraniol. Im Spiköl finden sich aber nahezu alle Bestandtheile dieser beiden Oele vereinigt, daher kommt es denn auch, dass der Geruch desselben dem eines Gemisches von Rosmarin- und Lavendelöl gleicht.

Nach Schimmel u. Co.[2]) muss 1 Vol. Spiköl in 3 Vol. 70 %igen Alkohols bei einer Temperatur von etwa 20° C. eine klare Lösung geben.

Ueber *finländisches Terpentinöl* berichten O. Aschan und Hjelt[3]). Als Rohmaterial zur Gewinnung desselben dienen Stämme und Wurzeln von Kiefer, Fichte und Edeltanne. Die Destillation findet bei hoher Temperatur statt. Das rohe Terpentinöl wird für sich aufgefangen und durch directe Destillation über Kalk von Holzessig, Pechölen und anderen Verunreinigungen möglichst befreit. Terpentinöl aus Süd-Finland, durch Destillation von Tannenwurzeln in Theeröfen gewonnen, stimmt in Bezug auf seine Bestandtheile mit den schwedischen und russischen Oelen, welche u. a. von Wallach untersucht worden sind, überein: Pinen, Sylvestren und Dipenten. Terpentinöl aus Nord-Finland, erhalten theils bei der Destillation von Kiefernstämmen, theils als Nebenproduct bei der Pechbereitung aus Holztheer. In den niedriger siedenden Antheilen wurde viel Pinen nachgewiesen. In den höheren war Sylvestren nur in geringer Menge vorhanden; der Hauptbestandtheil war Dipenten. Terpentinöl, bereitet durch Destillation von harzreichem Holz mit Wasserdampf. Die Hauptfraction siedete bei 155—160° und enthielt reichlich Pinen. In den höheren Fractionen war auch Sylvestren, aber kein Dipenten vorhanden. Es geht daraus hervor, dass Sylvestren fertig gebildet im Harze der nordischen Nadelhölzer vorkommt, während Dipenten kein Naturproduct ist, sondern durch Ueberhitzung des Pinens entsteht.

1) Comp. rend. 117. 1094; Ber. von Schimmel u. Co. Co. Apr. 1894.
2) Ber. 1894. Okt. 3) Chem. Ztg. 1894. 1566.

Terpineol wird jetzt vielfach als Zusatz zu Spiritus benutzt, um demselben einen weinspritartigen Charakter zu geben [1]).

Wallach [2]) hat seine Untersuchungen über die *Abkömmlinge des Terpineols* fortgesetzt. Das bereits früher beschriebene Oxydationsproduct des Terpineols $C_{10}H_{20}O_3$, Schmelzpunct 121—122°, spaltet beim Kochen mit wässeriger Schwefelsäure Wasser ab und giebt Cymol und eine neue Verbindung $C_{10}H_{16}O$, Siedepunct 231—233°, welche wider Erwarten kein Alkohol, sondern ein Keton war, dessen Oxim bei 91—92° schmilzt. Durch Reduction des Ketons mit Natrium wird ein Tetrahydrocarveol $C_{10}H_{20}O$ erhalten, welches äusserlich dem Terpineol und dem Dihydrocarveol ausserordentlich ähnelt. Durch Oxydation gewinnt man daraus Tetrahydrocarvon $C_{10}H_{18}O$, dessen Oxim bei 105° schmilzt. Das reine Keton $C_{10}H_{18}O$ verbindet sich leicht zu Natriumbisulfit, durch nascirenden Wasserstoff wird es in den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ zurückverwandelt. Wird das Oxim des Tetrahydrocarvons mit Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, so entsteht eine bei 211—212° siedende Base (Tetrahydrocarvylamin) $C_{10}H_{19}NH_2$, welche ein gut krystallisirendes Chlorhydrat und Platindoppelsalz liefert. Lässt man Aethylnitrit und Salzsäure in bekannter Weise auf Terpineol einwirken, so wird das sehr beständige Nitrosochlorid des Terpineols $C_{10}H_{18}ONOCl$ gebildet, welches sich mit Aminen leicht zu Nitrolaminen umsetzt.

Sehr interessant ist auch die Ueberführung des Terpineols in *Pinol* und Pinolhydrat, welche Wallach in folgender Weise bewirkte: Durch Einwirkung von Brom auf Terpineol, in abgekühlter Eisessiglösung, wurde das Bromid $C_{10}H_{18}OBr_2$ als schweres Oel erhalten. Durch Behandeln des Bromids mit Silberoxyd, Bleioxyd oder alkoholischen Alkalien entstehen Pinol $C_{10}H_{16}O$ und Pinolhydrat $C_{10}H_{18}O_2$. Reines Pinol siedet bei 183—184°. Spec. Gew. = 0,942 bei 20°, nD = 1,47145. Wird Pinolbibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$ mit Zinkstaub und Essigsäure gekocht, so bildet sich neben Cymol als Hauptproduct der Essigester des Pinolglycols $C_{10}H_{16}O(OCOCH_3)_2$, lässt man dagegen die Reaction in der Kälte verlaufen, so entsteht hauptsächlich Terpineol. Pinoltribromid $C_{10}H_{17}OBr_3$ wird durch Addition von Bromwasserstoff und Pinolbibromid erhalten, es schmilzt bei 160°. Durch Reduction des Pinoltribromids mit Natrium entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, wahrscheinlich Bihydrocarveol; wendet man Zinkstaub und Essigsäure an, so bildet sich ein Keton $C_{10}H_{16}O$, welches ähnlich wie Amylacetat riecht, mit Natriumbisulfit eine leicht lösliche Verbindung giebt und mit Hydroxylamin ein flüssiges Oxim liefert. Beim Behandeln mit Natrium wird das Keton zu einem secundären Alkohol $C_{10}H_{18}O$ reducirt, dessen Geruch sowohl an Terpineol, als auch an Linalool erinnert. Da sowohl Keton als auch Alkohol aliphatischen Typus zeigen, so gehört diese Umformung des Ter-

1) Ber. v. Schimmel u. Co. Okt. 1894.
2) Liebigs Annal. d. Chem. 277. 105 u. 281. 147.

pineols zu den interessantesten Beobachtungen, welche bisher in der Terpenreihe gemacht wurden.

Ueber ein *neues Terpineol*, dem zwar praktische Bedeutung nicht zukommt, das jedoch grosses theoretisches Interesse besitzt, berichtet Baeyer[1]), welcher über seine Darstellung Folgendes angiebt: Behandelt man das von Wallach beschriebene Dipententribromid unter Abkühlung mit Zinkstaub und Eisessig, so entsteht ein Terpineolacetat, aus dem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge das reine Terpineol gewonnen wird. Der neue Körper krystallisirt aus Aether in dicken Prismen, schmilzt bei 69—70° und erinnert im Geruch an das gewöhnliche feste Terpineol.

Thuja-Oel, aus den Blättern von Thuja occidentalis L. gewonnen, löst sich nach Schimmel u. Co.[2]) in drei Theilen Alkohol von 70 Vol.-Procenten klar auf, wodurch es leicht von Cedernholz-Oel (Oleum Juniperi Virgin. L.) und anderen Coniferen-Oelen, die hauptsächlich aus Terpenen bestehen, unterschieden werden kann. Die Ausbeute betrug 0,46. Das Oel hat eine gelbe Farbe und einen charakteristischen angenehmen Geruch. Es zeigte ein spec. Gew. von 0,922 bei einem optischen Drehungsvermögen von — 6° 10′ bei 100 mm Säulenlänge. Ein gewöhnliches Oel, welches wir von zuverlässiger Quelle erhielten, wies bei einem spec. Gew. von 0,921 bei 15° C. eine optische Drehung von — 11° 45′ auf.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen über das *Thujon* fand Wallach[3]), dass das Thujonoxim, ganz analog dem Menthonoxim, durch Phosphorpentachlorid in ein isomeres höher (90°) schmelzendes Oxim umgewandelt wird. Beim gelinden Erwärmen des Thujonoxims mit Phosphorsäureanhydrid wird ein Nitril gebildet, welches grosse Aehnlichkeit mit dem Fenchonitril zeigt.

Thymianöl. Die Untersuchung der *Bestandtheile des Thymianöles* ergab nach Schimmel u. Co.[4]) ausser Thymol, Carvacrol und Cymol folgende, deren Anwesenheit bisher unbekannt war: Pinen, Borneol und höchst wahrscheinlich Linalool. Die beiden letztgenannten Körper konnten durch Destillation nicht getrennt werden, und es wurde ihre Gegenwart desshalb aus den bei der Oxydation mit Chromsäure entstehenden Producten gefolgert. Das Oxydationsproduct des Borneols: Kampher wurde leicht an seinem Schmelzpunct und dem seines Oxims erkannt. Die Gegenwart des Linalools im Thymianöl wurde aus der bei der Oxydation erfolgten Bildung von Citral, nachweisbar mittels der Reaction von Doebner (s. S. 473), gefolgert.

Das Oel aus getrocknetem, mit Blüthen gemischten deutschen Thymiankraut enthielt nach Schimmel u. Co. 24 % Phenole,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, 448. 2) Ber. von Sch. u. Co. Apr. 1894. 3) Liebig's Annal. d. Chem. 277. 159. 4) ebenda Okt

welche fast ausschliesslich aus Thymol bestanden. Spec. Gew. 0,928. Oelausbeute 1,26 % [1]).

Vetiveröl. Das selbst dargestellte zähe, dickflüssige Oel besitzt nach Schimmel u. Co. [2]) ein spec. Gew. von 1,027 bei 15° und löst sich in Uebereinstimmung mit früher geprüften selbstdestillirten Oelen in 1½—2 Vol. 80 %igen Alkohols. Sch. u. Co. sind der Ueberzeugung, dass die im Handel befindlichen „leichten" Oele nichts anderes als mit Cedern-Oel oder einem anderen ätherischen Oele verfälschte Vetiver-Oele sind.

Ylangöl. Eine Untersuchung dieses Oeles von Reychler ergab die Anwesenheit von Benzoësäure (schon früher beobachtet) und Essigsäure, beide in Form von Estern, ferner einen Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, der den Namen Ylangol erhalten hat und wahrscheinlich mit Linalool identisch ist. In den höheren Fractionen wurde ein Sesquiterpen (Cadinen) nachgewiesen; Terpene scheinen nicht zugegen zu sein [3]).

Cumarin. In einer französischen Marke von Cumarin fanden Schimmel u. Co. [4]) einen Gehalt von 36,05 % Acetanilid; die indifferente Beschaffenheit und Eigenschaft, leicht und schön zu krystallisiren, lassen das Acetanilid als ein Vehikel oder „Verlängerungsmittel" für krystallinische Körper besonders geeignet erscheinen. — Der *Moschus Baur,* sowie alle anderen im Handel befindlichen und befindlich gewesenen Producte dieser Art enthalten Acetanilid.

Safrol findet zur Verdeckung des unangenehmen Fettgeruchs bei Haushaltungsseifen, sowie in manchen Industrien zur Geruchsverbesserung des denaturirten Baumöles Verwendung [5]).

Vanillin. Es wurden von Schimmel u. Co. [6]) mehrere *Fälschungen von Vanillin* aus der letzten Zeit aufgedeckt: 1. Vanillin von Stearns & Gordon in London besteht aus einem Gemenge von 1 Vanillin, 4 Cumarin, 8 Benzoësäure. 2. Vanillin der Mexican Vanillin Co. ist ein Gemenge von Vanillin, Cumarin und feinzertheilter Vanille. 3. Vanillin von Bruno Court in Grasse enthält 30 % Benzoësäure. Ferner soll sich in Frankreich Vanillin im Handel gezeigt haben, welches 19 % Acetanilid enthalten hat.

V. Chinolinbasen.

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon und dessen Acetyl- und Benzoylderivaten. D. R.-P. 74912 für L. Knorr in Jena. Man lässt 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mit Aethylenchlorhydrin bei Gegenwart von Aetznatron oder Natriumäthylat in alkoholischer oder wässeriger Lösung reagiren und trennt das gebildete 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon vermittels Aether von der gleichzeitig entstandenen isomeren Base (vom Schmelzpunct 62°), deren Gewinnung in dem Patent No.

1) ebenda April. 2) ebenda. 3) Ber. v. Schimmel u. Co. Okt. 1894. 4) ebenda. 5) ebenda. 6) ebenda.

66610 bereits geschützt und sich als 1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxypyrazolerwiesen hat. Das 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon schmilzt bei 143°, ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Ligroïn und kaltem Toluol und in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Antipyrin ähnlich. Durch Behandlung mit Säureanhydriden oder -chloriden erhält man Säurederivate; das Acetylderivat schmilzt bei 114—116° und das Benzoylderivat bei 162°. — Die Körper sollen zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Darstellung von Antipyrin. D. R.-P. 72824 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Das Verfahren wird unter Benutzung des Patentes No. 26429 in der Weise ausgeführt, dass die bei der Einwirkung von Acetessigester auf eine saure Lösung von Phenylhydrazin neben dem Phenylmethylpyrazolon entstehende, in Natronlauge unlösliche Verbindung $C_{12}H_{14}N_2O$ mit dem Schmelzpunct 36° durch Erhitzen mit der berechneten Menge Jodmethyl und Methylalkohol und durch Erwärmen des erhaltenen Productes mit concentrirter Natronlauge in Antipyrin übergeführt wird.

Eine Methode zur *Bestimmung von Antipyrin* giebt M. T. Schaak[1]) an. Giebt man Natriumnitrit zu einer angesäuerten, verdünnten Antipyrinlösung, so entsteht bekanntlich eine blaugrüne Färbung, die noch in Verdünnungen von 1:20000 wahrnehmbar ist. In concentrirteren Lösungen bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von derselben Farbe, das Nitrosoantipyrin. Man kann sich eine in 12 bis 24 Minuten nicht verfärbende Lösung bereiten, indem man 0,02 g Antipyrin in 25 cc Wasser löst, 1,6 cc einer 1%igen Lösung von H_2SO_4 und 8 cc einer 1%igen Lösung von Natriumnitrit zugiebt und dann das Ganze auf 100 cc verdünnt. Bei einer Lösung von unbekanntem Antipyringehalt ermittelt man zunächst die Menge des Reagens, die nöthig ist, um die bekannte blaugrüne Färbung zu erhalten. Dann verdünnt man einen anderen Theil der Antipyrinlösung, bis ihre Farbe auf Zusatz des Reagens sich nicht mehr ändert, beziehungsweise der der angegebenen Standardlösung gleich ist. Eine kleine Berechnung giebt dann den zu ermittelnden Antipyringehalt an. Da die anzuwendenden Reagenzien lediglich nur auf Pyrazolonverbindungen reagiren, und Antipyrin aus seinen Lösungen mittels Chloroform leicht ausgezogen werden kann, so dürfte das angegebene Verfahren Beachtung verdienen. Zur Farbenvergleichung dienen auf weisse Unterflächen gestellte Bechergläser.

Die Mittheilung, dass *Migränin* aus einem Gemenge von 85 Th. Antipyrin, 9 Th. Coffeïn und 6 Th. Acid. citric. bestehe, dürfte nach Fr. Duhorn[2]) wohl nicht ganz zutreffend sein. Migränin nach dieser Vorschrift dargestellt, wird ebenso wie die Mischung aus 85 Th. Antipyrin und 15 Th. Coffeïn citr. verum

---

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 821. 2) Pharm. Ztg. 1894, 788.

Merck nach sehr kurzer Zeit feucht, auch nach späterem Austrocknen wird es ebenfalls diesen Uebelstand annehmen. Dagegen soll ein Gemenge aus 0,01 Th. Acid. citr., 0,09 Th. Coffeïn und 0,9 Th. Antipyrin vorsichtig zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten zerrieben, diesen Mangel auch nach langer Aufbewahrung nicht zeigen.

Das Migränin-Höchst enthält nach W. Determann[1]) anscheinend überhaupt weder Citronensäure, noch ein Salz derselben, da die wässerige Lösung weder beim Erhitzen mit Kalkwasser eine Reaction giebt, noch Flammenfärbung (Natrium-Kaliumsalz) giebt.

Nach E. Pieszczek[2]) ist das Feuchtwerden der Gemische von Coffeïn, Citronensäure und Antipyrin auf nach und nach stattfindende Krystallwasserabgabe zurückzuführen. Verf. versuchte die chemische Bindung zwischen den drei Körpern dadurch rasch herbeizuführen, dass die Mischung nach Zusatz von wenig Wasser in offener Schale auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis ein herausgehobener Tropfen am Glasstabe nach dem Erkalten erstarrte. Das noch flüssige Präparat wurde dann durch Rühren bis zum Erkalten in Pulverform gebracht und hierauf in lauer Wärme nachgetrocknet.

Das Verfahren führt sehr rasch zum Ziele und liefert ein Migränin, welches, selbst in offenem Gefässe oder in Papier aufbewahrt, dauernd vollkommen trocken bleibt. Die Lösung des so dargestellten Migränins liefert übrigens, mit überschüssigem Kalkwasser erhitzt, keine Fällung, welches Verhalten wohl in der organischen Bindung der Citronensäure seine Erklärung finden dürfte.

Elektrische Erscheinung bei der Darstellung von Salipyrin. D. Schrijnen[3]) berichtet, dass die beim Eindampfen von Antipyrin, Salicylsäure und Wasser zurückbleibende ölige Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, beim Zerstossen dieser Krystallmassen im Dunkeln ein schönes blauweisses Licht zeigt und das eigenthümliche Knistern elektrischer Funken hören lässt. Es ist zu vermuthen, dass diese elektrischen Erscheinungen durch das Reiben der Krystallflächen aneinander erzeugt werden, indem die sich berührenden Krystallflächen hierbei entgegengesetzt elektrisch werden.

Ueber das unter dem Namen *Tussol* als Mittel gegen Keuchhusten von den Höchster Farbwerken eingeführte *mandelsaure Antipyrin* theilt Rehn mit, dass nach Angabe von Blum das Mittel durch Zusammenschmelzen von 188 Th. Antipyrin und 152 Th. Mandelsäure, d. h. äquimolekularen Mengen beider Substanzen gewonnen werde. Dasselbe bildet Krystalle von bitterem Geschmack, welche in Wasser leicht löslich sind. Milch und alkalische Flüssigkeiten zersetzen das Präparat und neutralisiren die frei gewordene Mandelsäure. Das mandelsaure Antipyrin besitzt neben den antipyretischen Eigenschaften, welche denen des Antipyrins nachstehen, eine entschieden narkotische

1) Pharm. Ztg. 1894. 788. 2) ebenda 800.
3) Pharm. Centralh. 1893. Nr. 50.

Wirkung. Die Dosen betragen für Kinder bis zu einem Jahre 2 bis 3mal täglich 0,05 bis 0,1 g, für 1 bis 2 Jahre alte 3mal täglich 0,1 g, für 2 bis 4jährige 3 bis 4mal täglich 0,25 bis 0,4 g, für Kinder über 4 Jahre 0,5 g mehrmals am Tage [1]).

Analgen ist von Laborde neuerdings in „Labordin" umgetauft worden. Nach der angegebenen Quelle wird dieses Labordin als ein „pflanzliches Ersatzmittel für Steinkohlentheer-Antiseptica" (!) angepriesen [2]).

Darstellung eines Conservirungs- und Desinfectionsmittels aus Oxychinolin, Schwefelsäure und Phenol. D. R.-P. 73117 für Lembach & Schleicher in Biebrich a. Rh. Man lässt in Gegenwart von Wasser 2 Mol. o-Oxychinolin, 1 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Phenol in der Wärme aufeinander einwirken. Die Reihenfolge, in welcher diese Körper zusammengebracht werden, ist völlig gleichgültig, indem immer derselbe chemisch einheitliche Körper von der Formel $C_{24}H_{28}SN_2O_{18}$ entsteht. Aus Wasser krystallisirt er in bernsteingelben sechsseitigen Säulen vom Schmelzp. 78—83° C. Er hat insbesondere desshalb ein hohes Interesse, weil er die kräftigsten antibakteriellen Wirkungen entfaltet, dabei völlig reizlos und relativ ungiftig ist. Setzt man an die Stelle von o-Oxychinolin, p- oder ana-Methyl-o-Oxychinolin oder an Stelle von Phenol Kresol, so erhält man die entsprechenden homologen Verbindungen.

Diaphtol (o-Oxychinolin-m-sulfosäure) oder *Chinaseptol* ist gewissermaassen das Aseptol (Orthophenolsulfosäure) der Chinolinreihe, d. h. es steht zum Chinolin in demselben Verhältniss, wie das Aseptol zum Benzol. Das Diaphtol bildet gelbweisse Krystalle, die in kaltem Wasser nur schwer löslich sind; in etwa 35 Th. kochenden Wassers löst sich das Diaphtol, scheidet sich jedoch beim Erkalten der Lösung wieder aus. Der Schmelzpunct des Präparats liegt bei 295°. Eisenchlorid giebt schon mit kleinen Mengen Diaphtol eine schöne Grünfärbung, und kann daher zu dessen Nachweis im Harn etc. benutzt werden. Das Diaphtol schützt Harn besser vor Fäulniss als das Salol und dürfte daher zur Desinfection der Harnorgane besonders geeignet sein. Wahrscheinlich kommen dem Diaphtol dieselben therapeutischen Wirkungen zu, wie dem Loretin, das auch in chemischer Beziehung dem Diaphtol sehr nahe steht [3]).

Darstellung von m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure. D. R.-P. 72942 für Ad. Claus in Freiburg. Die Jodirung der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure wird am besten bewirkt durch Einwirkung von Jodkalium, Chlorkalk und Salzsäure. Die m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure ist in Wasser nur sehr wenig löslich und erleidet bei anhaltendem Kochen langsame Zersetzung unter Entwicklung von Jodgeruch. Beim Versetzen ihrer alkalischen Lösung mit Salzsäure kann man sie in langen, durchsichtigen, gelben

1) Münch. Med. Wochenschr. 1894. Nr. 46. 2) Notes on new remedies 1894. 154. 3) Ber. v. E. Merck. 1894. Jan.

Nadeln und Säulen erhalten, die beim raschen Erhitzen scharf bei 285° unter lebhafter Zersetzung und Abgabe von Joddämpfen schmelzen. Sie bildet mit Metallen zwei Reihen von Salzen: neutrale, in denen nur der Wasserstoff der Sulfongruppe, und basische, in denen auch der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Metall vertreten ist. Das neue Jodderivat — *Loretin* — vereinigt in sich in bemerkenswerther Weise die charakteristischen Eigenschaften und Wirkungen eines Jodpräparates mit denen eines Chinolin- bez. o-Oxychinolinderivates und soll zum Zweck der Verwendung in der Medicin dargestellt werden.

Einem auf der Naturf.-Vers. in Wien von F. Stohr[1]) gehaltenen Vortrage sei das Nachstehende über *Loretin* entnommen. Im trockenen Zustande lässt sich Loretin bis zu 160° erhitzen ohne Zersetzung zu erleiden, ebenso bewirkt Sonnenlicht keine Veränderung des trockenen Präparates. Die 0,1—0,2% Loretin enthaltende gesättigte wässerige Lösung ist cognacgelb gefärbt, ungiftig, geruchlos und wirkt desodorisirend; vor Licht geschützt hält sich diese Lösung wochenlang unzersetzt. Dem Lichte oder höherer Temperatur ausgesetzt, wird allmälig Jod frei. Die wasserlöslichen Loretinsalze (die Alkalisalze sind am leichtesten löslich) verhalten sich ebenso. Mit Eisenchlorid geben Loretinlösungen eine dunkle Grünfärbung.

Aus einer Mittheilung von E. Holdermann[2]) über *Loretin* sind die titrimetrischen Versuche erwähnenswerth, welche angestellt wurden, um festzustellen, wie gross der Alkaliverbrauch bis zum Eintritt der perfecten Lösung des Loretins sei, bezw. mit welch' kleinster Menge von Alkali sich aus dem Körper eine so und so viel procentige Lösung herstellen lässt, die als Verbandwasser gebraucht werden kann. Verf. will hierbei festgestellt haben, dass in dem von ihm untersuchten Loretin nicht unerhebliche Mengen seines Alkalisalzes enthalten waren. — A. Ammelburg[3]) bestritt in einer Entgegnung den Alkalisalzgehalt des Loretins. Auf die näheren Ausführungen kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Bluhm und Bärwald[4]) weisen nach, dass die *Wirkung des Loretins* und seiner Salze auf einer allmählichen Abspaltung von Jod beruhe. Besonders empfiehlt sich das Loretinwismuth als Streupulver, da es das Jod besonders langsam abgiebt und Intoxicationsgefahr daher um so sicherer ausschliesst. Seine austrocknende Wirkung wird als hervorragend gerühmt. Dass dem Loretincalcium als einer neutralen Verbindung eine antiseptische Wirkung abgesprochen wird, ist desshalb besonders bemerkenswerth, weil die zu Verbandzwecken dienende Loretingaze durch Wechselzersetzung von Loretinnatrium und Calciumchlorid auf der Faser dargestellt wird und mithin Loretincalcium allein enthält.

---

1) durch Pharm. Centralh. 1894. 657. 2) Apoth. Ztg. 1894, 22 u. 300. 3) ebenda 248. 4) Münch. Med. Wochenschr. 1894, Nr. 36; Apoth. Ztg. 1894, 738.

Wenn diesem Verbandstoffe eine Wirksamkeit zukommt, so würde es die austrocknende Wirkung, nicht die desinficirende sein, welche zur Geltung kommt.

VI. Alkaloïde.

Die gebräuchlichen *Alkaloïdsalicylate* mit Ausnahme des Atropin-, Narkotin- und Pilocarpin-Salicylats lassen sich sehr genau nach dem von M. Léger angegebenen und von M. Barthe[1]) modificirten folgenden Verfahren bestimmen: Man fügt zu der abgewogenen Menge des Salicylats 10 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure, 20—25 cc Wasser und einige Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung und titrirt bis zur eintretenden Rothfärbung mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Die verbrauchte Anzahl cc Kalilauge — 10 und multiplicirt mit 0,0138 ergiebt den Gesammtgehalt des Salicylats an gebundener und event. freier Salicylsäure. Zur Bestimmung der freien Salicylsäure ist eine zweite Menge des Salicylats abzuwägen und in 10 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zu lösen. Der Lösung fügt man 20—25 cc Wasser und einige Tropfen empfindlicher Lackmustinctur hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Sind zur Hervorrufung der Blaufärbung mehr als 10 cc Kalilauge erforderlich, so entspricht dieses Mehr einem Gehalt an freier Salicylsäure. Auf jeden Fall ergiebt der Verbrauch an Kalilauge in der ersten Bestimmung nach Abzug des Verbrauchs an Kalilauge in der zweiten Bestimmung den Gehalt des Salicylats an Alkaloïd. Jeder cc $^1/_{10}$ Normallauge zeigt $^1/_{10000}$ des Aequivalentgewichts des Alkaloïds an. Weiterhin ergiebt sich aber auch aus dem nunmehr bekannten Gesammtgehalt an Säure und an Alkaloïd der Wassergehalt des Salicylats.

Natriumphosphat und Alkaloïdsalze dürfen nicht zusammen verordnet werden, da, wie M. Christiaens[2]) nachweist, Natriumphosphat wie auch Borax (und alle Lackmus gegenüber alkalisch reagirenden Salze) aus Alkaloïdsalzen die freie Base fällen.

Die Thatsache, dass *Quecksilberchlorid zu den weniger empfindlichen Alkaloïdreagentien* gehört, ist von A. Ferraro[3]) von Neuem durch Versuche mit Cocaïn, Morphin und Chinin bestätigt worden. Nach dem Verfasser tritt nur in concentrirteren Lösungen dieser Alkaloïde durch Quecksilberchlorid eine Fällung ein, da die gebildeten Alkaloïdquecksilberchloridverbindungen sowohl in Wasser, als in Alkohol in erheblichen Mengen löslich sind. Zu beachten ist, dass die Löslichkeit der erhaltenen Niederschläge mit der Zeit verschwindet. Dementsprechend scheiden sich auch aus verdünnten Alkaloïdlösungen, die auf Zusatz von Quecksilberchlorid zunächst keinen Niederschlag geben, nach längerer Zeit Niederschläge ab. Von den frisch erhaltenen Niederschlägen sind diejenigen am löslichsten, die aus weniger concentrirten Lösungen erhalten wurden. Für die pharmaceutische Praxis folgt daraus,

1) Arch. de med. et de Pharm. milit. 1894. Nr. 2. 2) Journ. der Pharm. v. Elsass-Lothr. 1894. 73. 3) Bollettino Chimico Farmaceutico 1894, 11.

dass man bei der Dispensation von Lösungen, die neben Alkaloïden Quecksilberchlorid enthalten, nicht die gepulverten Salze mischen und mit Wasser übergiessen soll, da alsdann eine zähe, schwer lösliche Masse entsteht. Es sind vielmehr Alkaloïd und Quecksilberchlorid, jedes für sich zunächst in möglichst viel Wasser zu lösen; alsdann sind die Lösungen zu mischen. Auch sollten für therapeutische Zwecke nur möglichst frisch bereitete Lösungen in Anwendung kommen.

R. Dunstan [1]) hat aus dem unter dem Namen *Aconitin* im Handel vorkommenden wirksamen Princip des Aconitum Napellus drei verschiedene scharf charakterisierte Basen erhalten: Das Aconitin, bei weitem am wichtigsten und von äusserst toxischer Wirkung, das Aconin und das Benzoylaconin oder Isoaconitin.

Die von Cash unternommenen physiologischen Untersuchungen dieser Basen haben die hohe Giftigkeit des Aconitins bestätigt und prophezeihen dem Benzoylaconin wegen seiner ausgesprochenen Wirkung auf die Herzthätigkeit eine therapeutische Zukunft. Durch Verseifung wird das Aconitin in das Benzoylaconin oder Isoaconitin übergeführt. Eine 3—5%ige wässerige Lösung eines Aconitinsalzes wird zu dem Zweck im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt und das Reactionsproduct ist frei von dem für Aconitin sehr charakteristischen brennenden Geschmack und liefert Benzoylaconin und Essigsäure in den Mengen, wie sie dem Zerfall des Aconitin-Moleküles entsprechen. Ebenso entsteht durch weitergeführte Verseifung des Benzoylaconins ausschliesslich Benzoësäure und das zuerst von Wright beschriebene Aconin. Nun aber haben Wright und Luff dieselben beiden Körper aus dem Aconitin erhalten, und deshalb ist das Benzoylaconin auch Isoaconitin genannt worden, das auch mit dem von Groves 1874 erhaltenen Picraconitin identisch ist. Die Bildung des Aconins aus dem Aconitin geht somit in 2 Phasen vor sich:

1. $C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_2H_4O + C_{31}H_{43}NO_{11}$
Aconitin Wasser Essigsäure Benzoylaconin;

2. $C_{31}H_{43}NO_{11} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{24}H_{39}NO_{10}$
Benzoylaconin Wasser Benzoesäure Aconin.

Das Aconitin ist demnach zu betrachten als Acetylbenzoylaconin, und die toxische Wirkung wird bedingt durch die Anwesenheit der Acetylgruppe. Wird trockenes Aconitin bis zu seinem Schmelzpunct (188—190°) erhitzt, so destillirt die theoretisch zu berechnende Menge ($9^1/_4$ %) Essigsäure über und der Rückstand besteht aus einer neuen, nicht giftigen, bei 166° schmelzenden krystallisirbaren Base: Pyraconitin ($C_{31}H_{41}NO_{10}$) genannt. Dasselbe ist ein amorpher, in Wasser spärlich, in Alkohol, Chloroform und Aether leicht löslicher Firniss; es besitzt keine Wirkung auf das polarisirte Licht, löst sich leicht in Säuren und bildet krystallinische Salze. Dieses unterscheidet sich vom Benzoylaconin durch den Mindergehalt der Elemente des

1) Pharm. Journ. Transact. 1894. Nr. 1230, 581; Apoth. Ztg. 1894, 244,

Wassers und durch seine äusserst leichte Verseifbarkeit in Benzoesäure und eine neue, Pyraconin genannte Base. Letztere ist amorph wie das Aconin und ungiftig wie dieses, aber wieder um die Elemente des Wassers in der Molekularformel ärmer, so dass das Pyraconitin und das Pyraconin als Anhydride des Isoaconitins und Aconins angesehen werden können. Das Pyraconin $C_{24}H_{37}NO_{8}$ löst sich sowohl in Wasser wie in Aether, die wässerige Lösung hat einen etwas süsslichen Geschmack und ist linksdrehend; mit Säuren bildet es krystallinische, in Wasser leicht lösliche Salze. Dunstan und Carr haben dargestellt und beschrieben das bromwasserstoffsaure, salzsaure, jodwasserstoffsaure Pyraconitin, Pyraconitingoldchlorid sowie das salzsaure Pyraconin und Pyraconingoldchlorid. — Für die Pharmacie sind die Ergebnisse der Dunstan'schen Untersuchungen deshalb von Bedeutung, weil es nunmehr möglich sein wird, geeignete Methoden zur Werthbestimmung der Tubera Aconiti und der daraus dargestellten Präparate zu schaffen.

Die *Zusammensetzung des krystallinischen Aconitins* haben Freund und Beck[1]), im Gegensatze zu Wright, zu $C_{34}H_{47}NO_{11}$ gefunden. Das von ihnen verarbeitete Material stammte von E. Merck, bestand aus weissen sechsseitigen Tafeln und war ein einheitliches Product. Das von anderen Autoren so genannte Apoaconitin existirt nach Freund und Beck überhaupt nicht. Ferner ist das sogenannte Japoaconitin, welches von Paul und Kingzett aus japanischen Aconitknollen isolirt worden ist, nach Ansicht von Fr. und B. identisch mit dem Aconitin. Das Aconitinnitrat $C_{34}H_{47}NO_{11}.HNO^{3}$ ist durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und schon wiederholt beschrieben worden. Das Aconitin enthält 4, durch Jodwasserstoff abspaltbare Methylgruppen in Form von Methoxyl, wie auch schon von Purfürst und Ehrenberg gefunden ist.

Arecolin wurde von Fröhner in der Thierheilkunde erprobt und gefunden, dass dasselbe als Kolikmittel ähnlich wirkt wie eine Combination von Eserin und Pilocarpin. Es wirkt etwa 1000 Mal stärker als gepulverte Arecasamen, und Fröhner betrachtet nach seinen Versuchen 0,1 g Arecolin bezw. 100,0 g Semen Arecae als Maximaldosis für Pferde und 0,25 g Arecolin bezw. 250,0 g Sem. Arecae als Maximaldosis für Rinder.

Cacteenalkaloide konnte A. Heffter[2]) darstellen. Aus Anhalonium fissuratum wurde ein krystallinisches Alkaloid isolirt, das Verf. als Anhalin bezeichnet. Die Base bildet sternförmig gelagerte weisse Prismen und ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther. Das Anhalin schmilzt bei 115° und bildet gut charakterisirte Salze. Anhalinsulfat $(C_{10}H_{17}NO)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$ bildet farblose glänzende, in Wasser äusserst leicht lösliche Tafeln. Anhalinchlorhydrat $C_{10}H_{17}NO$. HCl bildet, aus der alkohol. Lösung

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894. 720. 2) ebenda 2975.

durch Aether abgeschieden, feine, aber zerfliessliche Täfelchen. — Aus einer anderen mexikanischen Cactee, Anhalonium Williamsi, erhielt H. das von ihm als Pellotin bezeichnete Alkaloid. Das Pellotin $C_{13}H_{21}NO_3$ ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Petroläther schwerer löslich, in kaltem Wasser nur in Spuren. Aus Alkohol krystallisirt es in harten Tafeln, die bei 110° schmelzen. In concentr. Schwefelsäure löst sich die Base mit schwach gelblicher Farbe, auf Zusatz eines kleinen Tropfens Salpetersäure tritt eine intensive Permanganatfärbung ein. Pellotinchlorhydrat $C_{13}H_{21}NO_3.HCl$ bildet wasserhelle, harte Prismen des rhombischen Systems, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Mit Jodmethyl verbindet sich die freie Base leicht zu festem krystallinischen Jodmethylat $C_{13}H_{21}NO_3 . CH_3J$. Wie die Prüfung nach der Zeisel'schen Methode ergab, enthält das Pellotinmolekül zwei Methoxylgruppen.

Ueber die *Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloïden mit Aethyljodid;* von Ed. H. Skraup[1]).

In Rec. des trav. chim. des Pays-Bas hat Behrens die mikroskopischen Bilder beschrieben, welche Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin mit verschiedenen Reagentien geben. Er begründet darauf ein Verfahren, um die *Reinheit des Chinins* in Bezug auf verwandte Alkaloïde festzustellen.

Benzoylchinin. In Comptes rendus 1894, 119, 407 hatte Wunsch einiges über Benzoylchinin und einige seiner Salze veröffentlicht. Die Resultate Wunsch's stehen indessen zu denen Henning's[2]) in so grossem Widerspruche, dass letzterer annimmt, es handele sich um ganz verschiedene Körper. Das Mol. des Chinins enthält sowohl eine Imido- als eine Hydroxylgruppe; es wäre zu entscheiden, wie die Bindung des Radikals der Benzoësäure stattfindet; nach den Versuchen Henning's haftet der Säurerest am Sauerstoff, nach der Arbeit von Wunsch ist anzunehmen, dass die Verbindung, welche letzterem vorlag, die Benzoylgruppe am Stickstoff enthalte.

Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Doppelsalzen des Chinins. D. R.-P. 74821 für Jean Baptiste François Rigaud in Paris. Man lässt auf schwefelsaures Chinin Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in flüssiger oder gasförmiger Form einwirken; im ersteren Fall wird die erhaltene Lösung bis zur Trockne eingedampft, im letzteren Fall wird das gewonnene Product in einem Luftstrome und dann im luftleeren Raum in Gegenwart von Kali von der überschüssigen Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure befreit. An Stelle des schwefelsauren Chinins kann auch Chinin bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure behandelt werden. Die so erhältlichen Doppelsalze krystallisiren mit 3 Mol. Wasser und zeichnen sich durch ihre grosse Löslichkeit aus, was für die verschiedenen Anwendungsarten des Chinins von grossem Vortheil ist.

---

5) Monatsh. f. Chem. 1894. 7; Auszug in Apoth. Ztg. 1894, 893.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 208.

Chininsulfat. Die Untersuchungen von Seiten der bekannten Chinologen de Vrij, Kerner, Hesse, Weller, Schäfer etc. sind nicht ohne Einfluss auf die in die seitdem erschienenen neuen Pharmakopöen aufgenommenen Prüfungsmethoden geblieben. Zum Nachweise der Nebenalkaloïde hat man mit Ausnahme der dänischen Pharmakopöe, die der Hesse'schen Probe den Vorzug gegeben hat, die modificirte Kerner'sche Probe gewählt, aber bedauerlicherweise beinahe für jede Pharmakopöe eine besondere Modification erfunden. Die österreichische, japanische, schwedische und dänische Pharmakopöe lassen das Sulfat unverwittert mit Wasser digeriren, nach der deutschen, niederländischen, schweizerischen, italienischen und russischen Pharmakopöe wird es vorher entwässert. Der zulässige Ammoniakverbrauch ist je nach den verschiedenen Methoden zwischen 4 und 7½ cc normirt, und die rumänische Pharmakopöe verlangt sogar, dass die mit Ammoniak versetzte Mischung sich innerhalb 24 Stunden nicht trübe, was bei der Leichtigkeit, womit Ammoniak abdunstet, und die Ausscheidung von Chininhydrat stattfindet, kaum zu erfüllen sein wird. So ist es gekommen, dass es nicht weniger als sechs verschiedene Chininsulfate giebt, die in der Wirkung wenig oder gar nicht, im Preise jedoch wegen ihrer je nach den Anforderungen der betreffenden Pharmakopöe erforderlichen Darstellung bis zu 20% differiren [1]).

Zur Bereitung von Chinin. tannic. mit dem vom D. A.-B. verlangten Chiningehalt (30—32%) giebt De Vrij [2]) folgende Vorschrift an: 8 g Chininum purum werden im Mörser mit 17 g Tannin innig gemischt und mit 16 cc 95%igen Alkohols zu einer Pillenmasse angestossen. Diese Masse wird in Stängelchen ausgerollt und einige Tage bei 15—20° an freier Luft trocknen gelassen, später zu dünnen Plättchen ausgerollt und nach erreichter völliger Trockenheit zu Pulver zerrieben. Dieses Präparat ist beinahe geschmacklos und von hellgelber Farbe. Die trockne Masse dazu kann man auch in einem Gefäss über Kalk aufbewahreu und erst bei Bedarf mit Alkohol anstossen. De Vrij bemerkte jedoch, dass dieses Präparat in sehr wenig Weingeist bei langsamem Erwärmen zwar völlig löslich ist, auf Zusatz von mehr Weingeist aber eine starke Fällung giebt. Diese Wahrnehmung und mehr noch die Bestimmung des Chiningehaltes in dem ausgefällten sowohl wie in dem in Lösung gebliebenen Chinintannat liessen ihn erkennen, dass ein so dargestelltes Präparat ein Gemenge von mindestens zwei Tannaten sei, von denen das bei gewöhnlicher Temperatur schwer lösliche, welches sich beim Abkühlen der heiss bereiteten Lösung daraus abscheidet, reichlich zweimal so viel Chinin enthalte, als das in Lösung bleibende. Er stellte deshalb Versuche an, um durch Bereitung von Chinintannaten verschiedener Zusammensetzung diejenigen Verhältnisse zu ermitteln, bei welchen das Tannin mit der grösstmöglichen Chininmenge in Verbindung

1) Handelsber. von Gehe u. Co. April 1894.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chem. en Toxicol. 1894. Februar.

sei. Das Endresultat war, dass ein Gemisch aus 43 Th. Chinin. purum und 57 Th. Tannin ein Präparat liefert, welches so viel als möglich dieser Anforderung entspricht (324:429,5). Dieses Gemisch wird mit dem gleichen Gewicht Weingeist angestossen, dann in obiger Weise getrocknet und gepulvert. Dieses Pulver ist nahezu weiss mit nur einem sehr schwachen Stich ins Gelbliche und geschmacklos. In 95%igem Alkohol wird es beim Erwärmen vollständig gelöst und beim Erkalten wieder abgeschieden.

Chinin in wohlschmeckender, angenehmer Form (Chininpralinés, 0,1 Chinin enthaltend), hat Otto Caspari[1]) dargestellt. Dieses Präparat, welches von der Firma J. D. Riedel in den Handel gebracht wird, soll mit der Verdrängung des bitteren Geschmackes auch eine leichtere Löslichkeit verbinden.

Antitetraïzin ist nach dem Internat. pharm. Gen.-Anz.[2]) ein Chininabkömmling, der von Zambeletti in Mailand gegen rheumatische und neuralgische Schmerzen, Influenza etc. in Gaben von 0,75 bis 1,5 g in 24 Stunden (0,2 bis 0,25 g auf einmal) empfohlen wird.

Cinchoquinin ist nach Mercks Market Report schwefelsaures Cinchonin, welches geringe Mengen von Chinin, Chinidin und Cinchonidin beigemengt enthält[3]).

A. Einhorn und R. Willstätter[4]) veröffentlichen eine *technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloïden.* Die Alkaloïde der Cocablätter sind jedenfalls alle als Derivate des Ecgoninmethylesters zu betrachten. Daher wird empfohlen, aus den Nebenalkaloïden direkt Ecgoninmethylester abzutrenneu. Zu diesem Zwecke werden 50 g Nebenalkaloïde mit 300 g Methylalkohol und 100 g reiner Schwefelsäure 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, darauf der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei aromatische Säuren und deren Ester ausfallen, diese beseitigt, die saure Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und der sich hierbei abscheidende Ecgoninmethylester mit Chloroform extrahirt. Dieselben Resultate erzielt man, wenn man Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Nebenalkaloide einleitet, bis sich die Flüssigkeit wieder abgekühlt hat, und darauf noch 2 Stunden am Rückflusskühler kocht.

Bereits vor 6 Jahren wurde von Liebermann und Giesel ein Verfahren angegeben, bei welchem aus den Nebenalkaloiden des Cocaïns, die als acylirte Ecgoninmethylester erkannt worden waren, durch Kochen mit wässrigen Mineralsäuren Ecgonin, rein und quantitativ, erhalten worden war. Dieses Ecgonindarstellungsverfahren wurde s. Z. patentirt, das Ecgonin dann in Cocaïn übergeführt und zwar entweder nach dem Verfahren von Liebermann und Giesel (Darstellung von Benzoylecgonin und aus diesem dessen Methylester), oder nach Einhorn und Klein (Darstellung von

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 952. 2) Durch Pharm. Centralh. 1894, 672. 3) Durch Pharm. Centralh. 1894. 272. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1894. 1523.

Ecgoninmethylester und daraus dessen Benzoylproducte). Einhorn und Willstätter ändern bei dem oben angegebenen Verfahren das Liebermann-Giesel'sche Verfahren nur insofern ab, dass sie die Nebenalkaloïde mit methylalkoholischen anstatt mit wässerigen Mineralsäuren spalten; da dabei eine Vereinfachung des ersteren Verfahrens nicht vorliegt, scheiterten die Einhorn- und Willstätter'schen Ansprüche beim Patentamt. Liebermann[1]) schreibt hierzu, „dass eine Vereinfachung des technischen Verfahrens, wie man sie wohl gelegentlich in der Zusammenziehung zweier getrennter Operationen in eine erblicken kann, in der Einhorn-Willstätter'schen Abänderung nicht vorliegt. Und zwar zunächst desshalb nicht, weil es sich hier, auch im technischen Betriebe, nur um Operationen in relativ kleinem Maassstabe, nicht um Massenbewältigung handelt und dann, weil das erst rein isolirte Ecgonin sich ohne grössere Mühen und Kosten und gleich leicht und quantitativ für sich esterificiren lässt, wie dasjenige Ecgonin, welches sich in ein und derselben Reaction bildet und esterificirt. Im Gegentheil giebt in solchen Fällen oft gerade die Trennung in zwei Operationen die grössere Gewähr für die Reinheit des Endproductes, auf welche es bei pharmaceutischen Producten, wie Cocaïn, doch in erster Linie ankommt."

Cocaïnum lacticum $C_{17}H_{21}NO_4 . C_3H_6O_3$ ist eine weisse Masse von dick honigartiger Consistenz, die sich in Wasser leicht löst. Im trockenen Zustande konnte dieses Salz, gleich dem Cocaïn-Phenylat, -Benzoat und Phtalat, bis jetzt noch nicht erhalten werden[2]).

Darstellung von Ecgoninalkylester. D. R.-P. 76433 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Die sogenannten Nebenalkaloïde der Cocapflanze werden unter Benutzung des Verfahrens des Patentes 47602 mit einer alkoholischen Lösung einer Mineralsäure gekocht. Es entsteht dabei unter Abscheidung von Benzoësäure und anderen Säuren bez. deren Ester der Ecgoninester, der durch Behandlung mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid leicht in Cocaïn übergeführt werden kann.

Darstellung einer Verbindung von Chloralhydrat mit Coffeïn. D. R.-P. 75847 für Chem. Fabrik a. A. vorm. E. Schering in Berlin. Coffeïn und Chloralhydrat oder auch Chloral in wässeriger oder alkoholischer Lösung in molekularen Verhältnissen zusammengebracht, vereinigen sich zu einem Additionsproduct von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O + CCl_3-CH(OH)_2$. Diese Verbindung lässt sich aus wenig Wasser von 30° unzersetzbar umkrystallisiren. Sie zersetzt sich durch trockene Erhitzung sowohl wie beim Kochen ihrer Lösung. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit soll sie gegenüber dem schwer löslichen Coffeïn namentlich für medicinische Zwecke von Bedeutung sein.

Darstellung von coffeïnsulfosauren Salzen. D. R.-P. 74045

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894. 2051.
2) Ber. von E. Merck. Jan. 1894.

für Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Chlor- oder Bromcoffeïn wird mit einer wässerigen Lösung eines löslichen neutralen Sulfits (z. B. Natriumsulfit) am Rückflusskühler oder im Autoclaven erhitzt. Das coffeïnsulfosaure Natrium bildet ein weisses, in Wasser leicht lösliches und in Alkohol unlösliches Pulver.

Jodocoffeïn und Jodotheobromin. Nach Rummo in Sem. med.[1]) sollen Jodocoffeïn und Jodotheobromin, welche in Dosen von 0,5—3,0 g sehr bemerkenswerthe Einwirkungen auf Herz und Nieren äussern sollen (besonders die Theobrominverbindung), wie folgt dargestellt werden: 35 Th. Jodnatrium und 65 Th. Coffeïn werden ohne Anwendung von Wärme in einer hinreichenden Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und dann zur Trockne verdampft. Man erhält die Verbindung auf diese Weise in farblosen Krystallen, welche in Wasser von 35° zu 14,5% löslich sind. Jodotheobromin muss wegen der Schwerlöslichkeit des Theobromins in der Weise dargestellt werden, dass man ein Gemisch von Jodnatrium und Theobromin mit concentrirter Natriumsalicylatlösung behandelt. Beide Körper sind wenig beständig und zersetzen sich schon beim Lösen in heissem Wasser.

Coffeïnum natrio-benzoicum. Zur Darstellung stellt man nach B. Fischer[2]) eine Lösung von 1 Th. Natriumbenzoat in 3—4 Th. Wasser her, trägt 1 Th. Coffeïn ein, erwärmt bis zur vollständigen Lösung, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne ein. — *Theobrominum natrio-salicylicum.* Man löst nach B. Fischer[2]) 40 Th. trockenes Aetznatron in 250 Th. Wasser, fügt der erwärmten Flüssigkeit 180 Th. Theobromin, nach dessen Auflösung 160 Th. Natriumsalicylat hinzu und dampft zur Trockne.

Zur *Kenntniss des Coniins und seiner Verbindungen* liefert J. Schorm[3]) folgenden Beitrag: Wird die durch Extraction von Schierlingsamen mit sodahaltigem Wasser gewonnene Flüssigkeit mit gespannten Dämpfen destillirt, so scheiden sich im Destillat auf Zusatz von Salzsäure unter Aufbrausen ölige, bald verharzende Verunreinigungen ab. Das auf diese Weise erhaltene ölige Hydrat der Base wird nach Neutralisation mit Salzsäure mehrmals zur Trockne verdampft und das gebildete Salz so lange erhitzt, bis es nicht mehr riecht. Man filtrirt dessen wässerige Lösung durch Blutkohle und zerstört die letzten Antheile von Verunreinigungen mit Wasserstoffsuperoxyd. Dampft man nun die erhaltene klare Lösung zur Krystallisation ein, so gewinnt man das Coniinchlorhydrat in grossen, wasserhellen Krystallen; in der Mutterlauge ist Conhydrinchlorhydrat und das Chlorhydrat einer neuen Base enthalten. Schüttelt man zur Trennung dieser Basen dieselben nach Zusatz von Natronlauge mit Aether aus, so scheidet sich aus letzterem das Conhydrin aus. Das Coniinhydrat hat bei 12°

1) Durch Pharm. Ztg. 1894. 41. 2) Pharm. Kalender 1895.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. 266.

ein spec. Gew. von 0,900. Beim Erwärmen über 100° giebt es bis 20% ab, indem es in die wasserfreie Base mit dem spec. Gew. 0,870 übergeht, welche bei 168° (760 mm Druck) constant siedet. Verfasser hat aus dem Coniinhydrat das Carbonat, Borat, Benzoat, Nitrat, Phosphat, Salicylat und Pikrat, vom Conhydrin das Sulfat, Bromhydrat und Carbonat dargestellt.

Zur Kenntniss des *Coniins* liefert auch R. Wolffenstein[1]) Beiträge. Das Coniin ist in vier stereochemisch verschiedenen Modificationen bekannt: als inactives Coniin, als Rechts-Coniin, als Links-Coniin und als Isoconiin. Die Existenz der ersten drei Formen lässt sich leicht erklären durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffes, während das vierte Coniin, das „Isoconiin", der Wirkung des asymmetrischen Stickstoffes seine Entstehung verdanken soll. Ein als Coniinum purissimum von E. Merck bezogenes Coniin zeigte ein stärkeres Drehungsvermögen, als dieser Base nach den bisherigen Angaben zukommt. Es gelang dem Verfasser daraus neben etwa 95% reinen Rechtsconiins ungefähr 5% Methylconiin $C_9H_{19}N$ zu isoliren, welches synthetisch bereits von Ladenburg aus Coniin und methylschwefelsaurem Kalium dargestellt worden ist. Das Methylconiin siedet bei 173 bis 174° und hat bei 24° 0,8318 spez. Gewicht. Der Geruch erinnert an Coniin, doch ist er mehr aminartig. Wolffenstein stellte bei dieser Gelegenheit auch absolut reines Rechtsconiin dar und macht einige Angaben über Salze desselben, sowie verschiedene Berichtigungen der bisher angegebenen Schmelzpuncte.

Corydalisalkaloïde. M. Freund und W. Josephi[2]) haben aus des Wurzel von Corydalis cava 4 Basen dargestellt und zwar Corydalin, Bulbocapnin, Corycavin und ein viertes amorphes Alkaloid, welches die Verfasser aber noch nicht rein erhalten konnten. Corybulbin — abgeleitet von Cor. bulbosa — erhielten die Verfasser als fünftes Alkaloïd aus einem aus der Schuchardt'schen Fabrik als Corydalin. pur. bezogenem Präparate, welches der Hauptmenge nach aus obigem bei 134° schmelzenden Corydalin bestand. Das Corybulbin ist in Alkalien löslich, in kochendem Alkohol viel schwerer löslich, als die anderen oben beschriebenen Corydalisalkaloïde. Zur Aufstellung einer Formel reichte das Material nicht.

J. Dobbie und Alexander Lauder[3]) berichten in Anschluss an frühere Untersuchungen über die *Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat.* Sie erhielten hierbei Corydalinsäure $C_{19}H_{21}NO_{12}$. Sie krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in langen prismatischen Krystallen mit 3 Mol. H_2O. Sie sublimirt unzersetzt in schönen atlasglänzenden Nädelchen. Die Corydalinsäure ist vierbasisch. Es wurden dargestellt ein neutrales und ein saures Silbersalz und die entsprechenden Baryumsalze und das neutrale Bleisalz. — Die Einwirkung von Jodwasserstoff

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894. 2611. 2) Annal. d. Chem. 277, 1; s. auch Jahresber. 1893, 510. 3) Chem. News 1893. Vol. 69. 34.

auf die Corydalinsäure zeigte, dass die 4 im Corydalin enthaltenen Methoxylgruppen noch vorhanden sind: Rauchende Jodwasserstoffsäure spaltet sie in eine Anzahl weniger complicirter Körper, wobei in reichlicher Menge eine stickstofffreie Säure, die Corydalsäure $C_9H_{10}O_8$, welche in feinen, farblosen Nadeln auskrystallisirt, entsteht. Sie wirkt stark reducirend. In einer Lösung von Silbernitrat ruft sie einen weissen Niederschlag hervor, der sich beim Erhitzen theilweise auflöst unter Abscheidung von metallischem Silber. Bei Gegenwart von Ammoniak tritt die Reduction sofort ein, schon in der Kälte. Kupferacetat wird beim Erwärmen mit der Säure in wässeriger Lösung ebenfalls rasch reducirt. Die Säurelösung wird durch Eisenchlorid grün und dann auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat violett gefärbt. Erhitzt man Corydalsäure mit Kalk, so bildet sich Phenol. Die Darstellung der Salze dieser Säure ist eine schwierige, zunächst wurde nur ein Bleisalz $C_9H_6O_8Pb$ erhalten. Die Corydalsäure scheint ein Dihydroxytricarboxylderivat zu sein. Die Mutterlauge der Corydalsäure enthält noch einige, näher zu untersuchende Körper. Nach der Ansicht der Verfasser ist die Corydalinsäure wahrscheinlich ein Phenylpyridinderivat, während das Corydalin selbst als ein Naphtochinolinderivat anzusprechen ist, Corydalin ist gegen Kalihydrat sehr widerstandsfähig, selbst wenn man es stundenlang bei 108° mit einem Ueberschuss desselben erhitzt, wird Corydalin nur theilweise zersetzt.

Ueber die *Beziehungen, in denen das Corydalin zu dem Berberin steht,* berichtete E. Schmidt[1]) auf der 66. Verf. deutscher Naturf. u. Aerzte. Es ist ihm gelungen, dem Corydalin, dem nach Freund die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$, nach Dobbie und Lauder $C_{22}H_{29}NO_4$ zukommt, durch Erhitzen mit Jod in alkoholischer Lösung auf 100° 4 Atome Wasserstoff zu entziehen und hierdurch das Hydrojodid einer Base zu erhalten, welches in der intensiv gelben Farbe und in dem sonstigen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Berberinhydrojodid zeigt. Diese Reaction entspricht der Ueberführung des Hydroberberins und des Canadins in Berberin unter den gleichen Versuchsbedingungen. Aus diesen Einwirkungsproducten des Jods auf Corydalin hat Biegenbein in derselben Weise wie früher Schmidt bei Berberin eine Acetonverbindung dargestellt. Aus dieser Acetonverbindung lassen sich mit der grössten Leichtigkeit andere Salze, wie das Hydrochlorid, Hydrobromid, Sulfat, Nitrat unter Abspaltung von Aceton darstellen, die alle den entsprechenden Berberinsalzen in der charakteristischen gelben Farbe und auch in dem sonstigen Verhalten gleichen. Auch mit Wasserstoffpolysulfid giebt dieser Corydalinabkömmling eine dem Berberinwasserstoffpolysulfid in dem Aeussern durchaus entsprechende Verbindung. Da nun das Berberin zwei, jener Corydalinabkömmling vier Methoxylgruppen: $O.CH_3$ enthält, so würde letzterer, die Freund'sche Corydalinformel als richtig an-

1) Durch Apoth. Ztg. 1894. 752.

genommen, als Dihydro-Dimethylberberin erscheinen. Berücksichtigt man aber, dass das Berberin anscheinend die Gruppe $\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>CH_2$ enthält, so könnte auch letztere, die Corydalinformel von Dobbie und Lauder als richtig vorausgesetzt, in jenem Corydalinabkömmlinge durch $(O.CH_3)_2$ ersetzt sein. Ob diese Annahme richtig ist, werden die weiteren Untersuchungen dieser beiden Basen wohl entscheiden.

Die *Identität des Cytisins und Ulexins* konnte A. Partheil[1]) nunmehr auch aus krystallographischen Gründen erweisen. Die krystallographischen Untersuchungen zeigten die Identität der Nitrate bezw. Hydrobromide und der Rechtstartrate des Cytisins und Ulexins und damit die Identität der Basen selbst. Das Rechtsweinsaure Cytisin dürfte sich wegen seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit besonders für therapeutische Versuche empfehlen. — Bezüglich der weiterhin vom Verfasser dargestellten und beschriebenen Cytisinverbindungen muss auf das Original verwiesen werden.

Sophorin, Cytisin und Ulexin. Die Alkaloïde von Sophora tomentosa, Cytisus Laburnum und anderen Cytisusspecies, und Ulex Europaeus, sind nach Untersuchungen von P. C. Plugge sowie A. Partheil[2]) physiologisch und chemisch völlig identisch. Es kommt diesen drei Basen die gemeinsame Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zu, die sich nicht nur aus der Elementaranalyse der rein dargestellten Körper, sondern auch durch den gleichen Verbrauch von $n/_{100}H_2SO_4$ und endlich auch durch Bestimmung des Molekulargewichts aus der Siedepunctserhöhung der Lösungen in absolutem Alkohol ergab. Ebenso übereinstimmend fielen die Schmelzpunctsbestimmungen (152—153°), Prüfung der Reactionsfähigkeit etc. aus, so dass an der Identität der drei Basen nicht mehr gezweifelt werden darf. — Eine offene Frage muss es freilich vorläufig noch bleiben, ob das Cytisin auch in anderen Sophoraarten vorkommt, da nach Untersuchungen Plugge's in den Samen von Sophora Japonica, — pendula und — affinis kein Alkaloïd nachgewiesen werden konnte; hingegen ist es wahrscheinlich, dass das Cytisin (Sophorin, Ulexin) auch in der Sophora speciosa und secundiflora vorkommt, die als giftige Pflanzen bekannt sind.

Weitere Mittheilungen von P. C. Plugge[3]) sowie A. Partheil beziehen sich auf den bekannten Prioritätsstreit. Während ersterer behauptet, dass v. d. Moer zuerst den Beweis für die Identität des Cytisins mit dem Ulexin erbracht habe, nimmt Partheil die Priorität für sich in Anspruch.

B. H. Paul und J. Cownley[4]) berichten über die *Alkaloïde der Ipecacuanha.* Nach ihren früheren Untersuchungen enthalten sowohl die brasilianische als die Carthagena-Ipecacuanha zwei

1) Arch. d. Pharm. 1894. 161. 2) Arch. d. Pharm. 1894. 444 u. 486. 3) Arch. d. Pharm. 1894, 557 u. 558. 4) Pharm. Journ. Transact 1894. 25, 181.

Basen, von denen die eine sich in kaustischen Alkalien löst und aus ätherischer Lösung in Krystallen erhalten werden kann, während die zweite in kaustischem Alkalien unlöslich ist und nicht krystallisirt. Die erste Base, für welche der Name Cephaëlin benutzt wird, liefert nicht krystallisirende Krystalle, die zweite, welcher Paul und Cownley den Namen Emetin belassen haben, liefert krystallisirende chlorwasserstoffsaure und salpetersaure Salze. In der Carthagena-Ipecacuanha überwiegt das Cephaëlin und Emetin, ebenso in den Stengelparthien der brasilianischen Droge. Beide Alkaloïde wirken in Mengen von 0,01 stark brechenerregend, wobei Gefühl starker Depression hervortritt. In dem Emetin des Handels finden sich beide Substanzen gemengt. Von den früher chemisch untersuchten Emetinen ist nur das von Glénard als rein und mit dem Emetin der englischen Chemiker identisch anzusehen. Dieses ist fast farblos, bei längerem Stehen im Lichte gelblich, schmilzt bei 68°, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether oder Benzin und sehr wenig in heissem Petroläther und in Wasser, bildet nach Verdunstung der Lösungen einen durchscheinenden Firniss und entspricht der Formel $C_{15}H_{22}NO_2$. Das aus der Lösung eines seiner Salze mit Ammoniak gefällte Cephaëlin ist farblos, wird aber ebenfalls am Lichte gelb, löst sich weit weniger leicht in Aether und weit leichter in siedendem Petroläther, aus dem es beim Erkalten sich wieder flockig ausscheidet, und setzt sich aus concentrirter ätherischer Lösung im geschlossenen Gefässe in Büscheln seidenglänzender Nadeln ab, die bei 96—98° schmelzen. Die Platinchloridverbindung des Cephaëlins ist meist dunkler gelb als die entsprechende Emetinverbindung. Die Elementaranalyse hat für die wasserfreie Base zur Formel $C_{14}H_{20}NO_2$ geführt. — Eine dritte Base von krystallinischem Charakter haben Verf. in geringer Menge von einigen Ipecacuanha-Arten erhalten. Es stand ihnen aber davon nicht genügend zur Verfügung, um endgültig darüber zu berichten.

H. Kunz-Krause[1]) tritt den Ausführungen von Paul und Cownley entgegen und bemerkt, dass die als Gesetz der paaren Atomzahlen bekannte Thatsache, nach welcher die Summe der in dem Molekül einer organischen Verbindung enthaltenen ungradwerthigen Elementaratome stets eine grade Zahl ist, der Aufstellung von Formeln wie $C_{15}H_{22}NO_2$ und $C_{14}H_{20}NO_2$ entgegenstehe. In Fortsetzung seiner Untersuchungen fügt er den 1886 veröffentlichten Sätzen:

1. das Emetin besitzt die Molekularformel $C_{30}H_{40}N_2O_5$ und liefert ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $C_{30}H_{40}N_2O_5 . 2HCl + PtCl_4$.

2. es ist demnach eine zweisäurige Base wie das Chinin und

3. ein Diamin, und zwar, wie das Chinin, ein tertiäres Diamin,

1) Arch. d. Pharm. 1894, 466; Auszüge in Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. Nr. 37. Pharm. Centralh. 1894, 683; Pharm. Ztg. 1894, 672.

denn es liefert, nach Addition von Methyl, eine Ammoniumbase Methylemetoniumhydrat: $C_{30}H_{40}(CH_3)N_2O_5 . OH$;

4. das Emetin ist sehr wahrscheinlich, wie das Chinin, ein Chinolinabkömmling;

folgende hinzu:

5. das Emetin liefert, wie mit Methyljodid so auch mit Aethyljodid ein Additionsproduct: das Aethylemetoniumjodid $C_{30}H_{40}(C_2H_5)N_2O_5 . J$, aus welchem man durch Behandeln mit feuchtem Silberhydroxyd die entsprechende Ammoniumbase das Aethylemetoniumhydrat: $C_{30}H_{40}(C_2H_5)N_2O_5 . OH$ erhält;

6. das Verhalten des Emetins gegen Benzoësäureanhydrid, bezw. Benzoylchlorid, wie die Gewinnung einer Schwefel enthaltenden Farbbase aus demselben und endlich die Löslichkeit des Emetins in den Alkalien bezw. deren Carbonaten lassen die Gegenwart von Hydroxyl im Emetinmolekül sehr wahrscheinlich erscheinen;

7. beim Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure entwickelt sich Methyljodid, aus dessen quantitativer Bestimmung nach Zeisel hervorgeht, dass im Emetin wie im Papaverin vier Methoxylgruppen enthalten sind. Hierdurch wird in Anbetracht, dass nach der oben mitgetheilten Formel das Molekül des Emetins fünf Atome Sauerstoff enthält, indirect der Beweis geliefert, dass neben den vier Methoxylgruppen (OCH_3) nur eine Hydroxylgruppe im Emetinmolekül vorkommen kann.

Hiernach würde die Constitution des Emetins vorläufig dem Ausdruck $C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4 . OH . N$ und diejenige der Alkylemetoniumverbindungen der Formel: $C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4 . NH . N\left\langle{C_nH_{2n+1} \atop X \text{ bez. } (OH)}\right.$ entsprechen;

8. das Auftreten eines intensiven Moschusgeruches beim Behandeln des Emetins mit concentrirter Salpetersäure lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass im Molekül desselben ein dem von Baur zur Darstellung des sogenannten künstlichen Moschus verwendeten Tertiärbutyltoluol verwandter Kern enthalten ist, welcher daraus beim Behandeln mit Salpetersäure in Form der Trinitroverbindung abgespalten wird.

Ephedrin, das Alkaloïd der Ephedra vulgaris var. helvetica, ist von Merck[1]) jetzt näher untersucht worden. Was die Isolirung desselben anbetrifft, so wird das Alkaloïd dem weingeistigen Extract nach Zusatz einer genügenden Menge Alkali mit Aether entzogen und durch Ueberführung in das gut krystallisirende Chlorhydrat gereinigt. Das freie Alkaloïd $C_{10}H_{15}NO$ bildet eine weisse krystallinische Masse, welche bei etwa 255° C. ohne Zersetzung siedet; es ist in Alkohol, Aether, Wasser, in letzterem unter Hydratbildung, leicht löslich. Durch Einwirkung von Jodalkylen entstehen Ammoniumjodide. Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in weissen Krystallnadeln vom Schmelzp. 214—215° C. und ist in Wasser leicht löslich. Das Platinsalz scheidet sich nur

1) Ber. von E. Merck 1894. Jan.

aus der concentrirten wässrigen Lösung in Form von langen verfilzten, bei 183—184° C. schmelzenden Nadeln ab, die in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol sehr leicht löslich sind. Das Goldsalz scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung in schönen gelben Krystallnadeln ab, welche bei 128—131° C. schmelzen und sich beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzen. Die Nitrosoverbindung, durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Ephedrinchlorhydrat in saurer Lösung erhalten, scheidet sich als ölige Masse ab, die zur Isolirung mit Aether aufgenommen wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloser Syrup, der nach einiger Zeit zu langen farblosen Nadeln erstarrt. Die mit Jodalkylen entstehenden Ammoniumjodide wurden ebenfalls näher untersucht. Das Quecksilbersalz des Dimethylephedrinchlorids scheidet sich aus der wässrigen Lösung als weisser, krystallinischer Niederschlag ab; es bildet farblose, in heissem Wasser mässig schwer lösliche Würfel; die Elementaranalyse stimmte auf das Chlorid mit $3^1/_2$ Mol. Quecksilberchlorid.

In einer früheren Mittheilung über die *Alkaloïde der Granatwurzelrinde* zeigten Ciamician und Silber (s. Jahresber. 1893, 533), dass aus dem Granatonin $C_9H_{15}ON$ durch schrittweise Reduction folgende Alkaloïde entstehen: Granatolin $C_9H_{16}(OH)N$, Granatenin $C_9H_{15}N$ und Granatanin $C_9H_{17}N$. Letzteres bildet sich aus dem Granatenin durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor bei 240°. Hierbei entsteht jedoch, wie die Verfasser nunmehr berichten [1]), auch noch eine andere Base, die ein Methyl weniger enthält, das Norgranatanin $C_8H_{15}N$. Es bildet weisse, in Aether leicht lösliche Nädelchen von durchdringend unangenehmem Geruch. Das Chlorhydrat desselben bildet eine farblose krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Das Norgranatin ist isomer mit den Coniceïnen A. W. Hofmann's. Norgranatolin $C_8H_{15}NO$ erhielten die Verfasser durch vorsichtige Oxydation des Granatolins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, dabei tritt eine Mittelgruppe aus, und es entsteht eine secundäre Base. Das Norgranatolin ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, aus Aether krystallisirt es in Nadeln oder farblosen Prismen. Wird das Norgranatolin unter Druck mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so verwandelt es sich in das Jodür, das seinerseits unter Einwirkung von Kalilauge in die dem Granatenin entsprechende Base Norgranatenin $C_8H_{13}N$ übergeht. Vom Granatonin ausgehend ergeben sich also folgende Basen:

Granatonin $C_8H_{12}ONCH_3$,
Granatolin $C_8H_{13}(OH)NCH_3$, Norgranatolin $C_8H_{13}(OH)NH$,
Granatenin $C_8H_{12}NCH_3$, Norgranatenin $C_8H_{12}NH$,
Granatanin $C_8H_{14}NCH_3$, Norgranatanin $C_8H_{14}NH$.

Ueber *die antiseptische Wirkung des embeliasauren Ammoniums und der Alkaloïde aus Punica Granatum* hat G. Coro-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 2850.

nedi[1]) Versuche angestellt und gefunden, dass letztere in 1 %iger Lösung und nach einer 15 Minuten währenden Einwirkung auf Milzbrandbacillen in keiner Weise einen Einfluss ausüben. Dagegen ist die Embeliasäure, das wirksame Princip der bandwurmtreibenden Samen von Embelia ribes, in Form ihres Ammoniumsalzes von ausgesprochen antibacterieller Wirkung gegenüber Milzbrandbazillen.

Ueber das *Canadin, ein drittes Alkaloïd von Hydrastis canadensis*, berichtet E. Schmidt[2]). Das Canadin $C_{20}H_{21}NO_4$ (Xanthopuceïn) ist nicht als Dihydromethylberberin, sondern als ein mit dem Hydroberberin isomeres Tetrahydroberberin zu betrachten. Zur Isolirung diente das Rohhydrastin, welches aus den genügend concentrirten, mit Hülfe von essigsäurehaltigem Wasser bereiteten Hydrastisauszügen durch Zusatz von Ammoniak als graubrauner Niederschlag ausfällt. Letzterer wurde nach dem Auswaschen und Abpressen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die filtrirte Lösung mit etwas Salpetersäure versetzt und dann 1—2 Tage der Ruhe überlassen. Die hierdurch bewirkte Abscheidung wurde alsdann in heissem Wasser gelöst, aus dieser Lösung die freie Base durch Ammoniak wieder abgeschieden, letztere hierauf durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure von Neuem in das Sulfat verwandelt und die mässig verdünnte Lösung desselben abermals mit etwas Salpetersäure versetzt. Da trotz häufiger Wiederholung dieser Operationen das Alkaloïd noch durch eine andere, kohlenstoffärmere Verbindung verunreinigt war, so wurde dasselbe nochmals in das Sulfat verwandelt, die wässerige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen und aus den gesammelten, nochmals umkrystallisirten Krystallen schliesslich die freie Base wieder abgeschieden und letztere dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das auf diese Weise gereinigte Canadin bildete weisse, etwas seidenglänzende Nadeln, welche bei 132,5° schmolzen. Bei der Aufbewahrung im Lichte nahm die Base allmählich eine gelbe Färbung an. In Wasser ist das Canadin unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in Alkohol, besonders beim Erwärmen, weniger leicht in heissem Ligroin. Von Aether, Chloroform und Benzol wird es in beträchtlicher Menge gelöst. Die Salze dieses Alkaloïds mit anorganischen Säuren, namentlich das Nitrat, Hydrochlorid und Hydrobromid, sind in Wasser, besonders bei Ueberschuss von freier Säure, schwer löslich. Eine Ausnahme hiervon macht das ziemlich leicht lösliche Sulfat. Die alkoholische Lösung des Canadins zeigt gegen Lackmus und gegen Phenolphtaleïn neutrale Reaction; dieselbe lenkt den polarisirten Lichtstrahl stark nach links ab. Das Gleiche ist auch bei der wässerigen Lösung der Canadinsalze der Fall. Die von Prescott (Jahresber. 1875, 123) angegebenen Canadinreactionen konnte Verf. nicht bestätigen, dagegen wurde folgendes Verhalten gegen Alkaloïdreagentien fest-

1) Annal. di Chim. e di Farmacolog. 1894, Heft 1; Apoth. Ztg. 1894, 123. 2) Arch. d. Pharm. 1894, 136.

gestellt: Conc. Schwefelsäure löst das Canadin zunächst mit gelblicher Farbe, welche allmählich einen Stich ins Röthliche annimmt; bei längerem Stehen an der Luft tritt in dieser Lösung, vom Rande aus fortschreitend, eine starke milchige Trübung ein. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. löst das Alkaloïd mit gelber Farbe. Erdmann'sches Reagens ruft vorübergehend eine olivengrüne Färbung hervor, die jedoch bald in braunroth übergeht. In ähnlicher Weise verhält sich auch das Froehde'sche Reagens. Vanadinschwefelsäure löst das Canadin mit olivengrüner, alsbald in schwarzbraun übergehender Farbe. Bei dem ziemlich negativen Charakter der vorstehenden Reactionen muss es als bemerkenswerth erscheinen, dass in anderer Beziehung das Canadin in seinem Verhalten an das Morphin, das Hydrastin, das Oxyacanthin und das Berbamin erinnert: Fügt man zu einer mit wenig Eisenchlorid versetzten verdünnten Ferricyankaliumlösung eine geringe Menge eines Canadinsalzes, so tritt alsbald eine blaugrüne, durch Bildung von Berlinerblau bedingte Färbung ein. Aus Jodsäurelösung machen die Canadinsalze allmählich Jod frei. Streut man auf concentrirte Schwefelsäure, die mit etwas Canadin verrieben ist, Basisch-Wismuthnitrat, so tritt alsbald eine braunschwarze Färbung der Mischung ein. Zu Heilzwecken kann das Canadin nach den eingehenden Untersuchungen von K. von Bunge (Inaug. Diss. Dorpat 1893) nicht verwendet werden. — Schmidt hat ausser der freien Base an Salzen das Sulfat, Hydrochlorid, Nitrat, Platinchlorid, Goldchlorid sowie das Canadinmethyljodid dargestellt und beschrieben. Die Beziehungen des Canadins zum Berberin und Hydroberberin sind schon oben angedeutet worden. Es sind somit bisher 3 Alkaloïde in der Hydrastiswurzel nachgewiesen worden: Berberin, Hydrastin und Canadin.

Neue Verbindungen der Alkaloïde aus Lupinus albus hat A. Soldaini[1]) dargestellt. Der Verfasser hat im Jahre 1893 (s. Jahresber. 1893, 514) eine eingehende Abhandlung über die Alkaloïde der Samen von Lupinus albus veröffentlicht. Die jetzt vorliegenden Mittheilungen beschäftigen sich mit den Schwefelsäure-, den Weinsäure- und den Jod-Verbindungen der beiden Alkaloïde, welch letztere von gleicher Zusammensetzung sind, und von denen das eine flüssig ist, während das andere bei 99 bis 100° C. schmelzende Krystalle bildet. Verf. beschreibt eingehend das saure und neutrale Sulfat, das saure Tartrat und die Jodverbindung der Alkaloïde und zieht aus seinen Arbeitsergebnissen die Schlussfolgerung, dass neben den beiden von ihm beschriebenen Alkaloïden Lupinidin aus den Samen von Lupinus albus nicht erhalten wird, sofern man nach seiner Methode arbeitet. Dagegen hält er die Anwesenheit eines dritten isomeren Alkaloïds für möglich. Eine Spaltung des inactiven, krystallisirten Alkaloïds in zwei isomere active, scheint bei der Darstellung des Tartrats nach dem näher beschriebenen Verfahren nicht stattzufinden.

---

1) L'Orosi 1894, 8; ausführlicher Auszug in Apoth. Ztg. 1894.

Opiumalkaloïde. Der *Gehalt der Codeïnsalze an Codeïn* wird von Knoll u. Co.[1]) wie folgt angegeben: Codeïnum phosphoricum enthält 76 % Codeïn; es ist in 4 Th. Wasser löslich und für subcutane Injectionen sehr geeignet. Codeïnum hydrochloricum enthält 80 % Codeïn; es ist in 20 Th. kalten und 1 Th. heissen Wassers löslich. Codeïnum sulfuricum enthält 76 % Codeïn; es ist in 53 bis 40 Th. kalten Wassers löslich.

Weitere Beiträge zur *Kenntniss des Codeïns* lieferte W. Göhlich[2]) in Fortsetzung früherer Arbeiten (s. Jahresber. 1893, 524). Als Product der Einwirkung des Aethylenbromids auf Codeïn erhielt Verf. das *Dicodeïnaethylenbromid* ($2\,C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Br_2 + 4\,H_2O$); aus diesem wurde das *Dicodeïnaethylenchlorid* sowie dessen Platin- und Golddoppelsalz dargestellt. Der Schmelzpunct des Dicodeïnaethylenbromids liegt bei 177—179°, der des Codeïnhydrobromids scharf bei 266°. In seinem Verhalten gegen Alkaloïdreagentien und auch gegen Lösungsmittel stellt sich das Dicodeïnäthylenbromid dem Codeïnhydrobromid völlig an die Seite. Versetzt man indessen die wässerige Lösung des Dicodeïnäthylenbromids mit einer Natriummonocarbonat- oder -bicarbonatlösung, so tritt eine Fällung der reinen Basis nicht ein, während aus der Lösung von Codeïnhydrobromid in Wasser, durch Zusatz von kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Natrium Codeïn als voluminöser Niederschlag ausgefällt wird. Wie das Codeïn und seine Salze dreht auch das Dicodeïnäthylenbromid in wässeriger Lösung die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles nach links ab. — Zur Darstellung des Dicodeïnaethylenchlorids wurde das Bromid mit überschüssigem Chlorsilber behandelt, nach beendeter Umsetzung die Flüssigkeit von dem Brom- und dem Ueberschuss des Chlorsilbers abfiltrirt, die Lösung zur Krystallisation eingedampft und die erhaltenen Krystalle wieder aus Wasser umkrystallisirt. Den Schmelzpunct der erhaltenen farblosen Nadeln genau zu bestimmen, war nicht möglich, da beim Schmelzen Zersetzung unter Aufschäumen eintritt. Die Zusammensetzung ist die gleiche wie des Bromids. Die Bemühungen das amorphe Platindoppelsalz des Chlorids zu krystallisiren, scheiterten, das Golddoppelsalz des Chlorids in reinem Zustande darzustellen gelang nicht. Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Codeïn, gleichgültig ob auf wasserfreies oder wasserhaltiges, ein Additionsproduct entsteht, das Dicodeïnäthylenbromid, indem sich zwei Moleküle Codeïn mit einem Molekül Aethylenbromid vereinigen. Durch Behandeln dieses Dicodeïnäthylenbromids mit Chlorsilber werden beide Bromatome gegen Chlor ausgetauscht, sodass hierdurch Dicodeïnäthylenchlorid gebildet wird. Letzteren Körper auf directem Wege, etwa in entsprechender Weise wie das Dicodeïnäthylenbromid, durch Einwirkung von Codeïn auf Aethylenchlorid darzustellen, ist nicht möglich. Das Aethylenchlorid ist unter

1) Pharm. Centralh. 1894, 196. 2) Arch. d. Pharm. 1894, 154.

gleichen Bedingungen nicht im Stande, mit dem Codeïn ein Additionsproduct zu bilden; es spielt vielmehr, zum Unterschiede von Aethylenbromid, dem Codeïn gegenüber nur die Rolle eines Lösungsmittels.

Laudanidin $C_{20}H_{25}NO_4$ ist nach O. Hesse[1]) isomer mit dem Laudanin und dem Codamin. Es gleicht dem Laudanin bezüglich der Krystallform, der Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, im Verhalten zu Schwefelsäure, Eisenchlorid, Kali- und Natronlauge vollkommen, schmilzt aber bei 177° (Laudanin bei 166°) und ist optisch activ mit starker Linksdrehung. Das Laudanidin bildet mit den Säuren zum Theil recht gut krystallisirende Salze. Es entsteht anscheinend durch partielle Spaltung des Laudanins. Dieses würde darnach aus 2 Basen bestehen, von denen die eine, das Laudanidin, stark links polarisirt, während die andere ebenso stark rechts dreht.

Untersuchungen hinsichtlich der Natur der bekannten *Reaction von Morphin und Acetanilid auf Ferricyankalium und Ferrichlorid* hat Ed. Schaer[2]) angestellt und gefunden, dass der entstehende Niederschlag ein Gemenge von Turnbull's und Berliner Blau ist, doch wiegt letzteres vor, d. h. es handelt sich wesentlich um die Reduction von Ferricyankalium und zwar um so mehr 1. je verdünnter, 2. je saurer und 3. je heisser die Lösung war. Auf lösliches Ferrihydrat, auch -acetat und auf Gemische mit Ferricyankalium übt Morphin keine Wirkung aus. — Aehnlich wie Morphin verhält sich auch Acetanilid gegen Ferrisalze und Ferricyankalium. Es entsteht also durch Reductionswirkung Blaufärbung mit auffallenden Unterschieden nach neutraler bezw. stark saurer Reaction der Mischungen und nach der Temperatur. In dieser Hinsicht stellte Redner fest: 1. Gleiche Mengen Acetanilid und Ferricyankalium geben bei 15° mit der 20—50 fachen Menge Wasser nach etwa 30 Minuten eine schwache Reduction, welche bei 12 bis 24 stündigem Stehen nur unerheblich verstärkt wird. 2. Gleiche Mengen Acetanilid und Eisenchlorid geben bei 15° mit der 20 bis 50 fachen Menge Wasser nach etwa 30 Minuten eine schwache Reduction, welche nach 12—24 Stunden kaum stärker, immerhin nachweisbar intensiver als im vorigen Falle ist. 3. Gleiche Mengen Acetanilid und Eisenchlorid + Ferricyankalium geben bei 15° mit der 50 fachen Menge Wasser nach 30 Minuten grünblaue Färbung, nach 11—24 Stunden starke Ausscheidung eines blauen Niederschlages, welcher vorwiegend aus Turnbull's Blau besteht. Hauptwirkung also Reduction des Ferrisalzes. 4. Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Schwefelsäure oder anderer Mineralsäuren tritt bei 15° merklich stärkere Reduction von Ferricyankalium und 5. merklich schwächere Reduction von Eisenchlorid ein. Wie somit zu erwarten, entsteht 6. in einem Gemische beider bei Gegenwart von Säure unter baldiger und energischer Reduction

1) Liebig's Annal. Chem. 1894, 282, 208. 2) Vortr. auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte; Pharm. Ztg. 1894, 695.

die Abscheidung eines blauen Niederschlages, welcher vorwiegend, wie beim Morphin Berliner Blau ist, also der Hauptsache nach auf der Reduction des Ferricyankalium beruht. Wurde die Temperatur bei der Reaction auf 90° erhöht, so war obige Reaction 1 kaum stärker, obige Reaction 2 ziemlich stark, ohne jedoch durch längeres Stehen dann noch zuzunehmen, und obige Reaction 3 gab sofort starke Ausscheidung eines blauen Niederschlages, hauptsächlich aus Berliner Blau bestehend.

Ueber alkaloïdähnliche Reactionen des Acetanilids im Vergleich zu Strychnin und Morphin s. Toxikologie.

Als *Reagens auf Morphin* empfiehlt Lamal[1]) Uranacetat, mit Hülfe dessen sich noch Mengen von 0,05 mg nachweisen lassen sollen. Uranacetat giebt mit Morphinlösung eine rothbraune Färbung, welche bei Säurezusatz verschwindet. Wenig Aetzalkali liefert einen intensiv rothen Niederschlag, überschüssiges einen gelben. Von der zu prüfenden Flüssigkeit und einer wässerigen Lösung, die 0,3 % Uranacetat und 0,2 % Natriumacetat enthält, bringt man je einige Tropfen in eine Porzellanschale und verdampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Bei Anwesenheit von Morphin hinterbleiben bräunliche bis hochgelbe, ins Röthliche spielende concentrische Ringe, während andere Alkaloïde nur weisse bis schwachgelbe Ringe liefern.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches brachte folgende Aenderungen für den Artikel *Morphinum hydrochloricum* in Vorschlag:

Weisse, ... rothe Färbung an. „Die wässerige Lösung desselben giebt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weissen, käsigen Niederschlag".

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne „das Salz", ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Von Schwefelsäure soll Morphinhydrochlorid beim Verreiben „farblos oder nur mit schwach röthlicher" Färbung . . . . .

. . . . . Kalkwasser löse.

„Wird die durch Natronlauge bewirkte Lösung mit einem gleichen Volumen Aether geschüttelt, so darf die abgehobene, klare Aetherschicht nach dem Verdunsten keinen merklichen Rückstand hinterlassen".

Wird u. s. w.

Begründung: Unter die Identitätsreactionen ist ein Nachweis der Salzsäure aufgenommen. Die Forderung der farblosen Löslichkeit des Morphinhydrochlorids in Schwefelsäure ist von Fabrikanten und anderen Seiten als zu scharf und unerfüllbar bezeichnet. Die Ursache der Rosafärbung ist mit Sicherheit noch nicht bekannt, anscheinend ist dieselbe auf die Schwefelsäure zurückzuführen. Der vorgeschlagene Zusatz entspricht zur Zeit den thatsächlichen Verhältnissen. Dem Vorschlage, die Angabe der Löslichkeit des mit Ammoniakflüssigkeit gefällten Morphins im Ueberschusse des Fällungsmittels fortzulassen, ist von anderer Seite widersprochen. Thatsächlich ist die Ausfällung des Morphins auf Zusatz von nur einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit und beim Schütteln des Ge-

1) Rép. de Pharm. 1894, 308. 2) Apoth. Ztg. 1894, 186.

misches in ganz kurzer Zeit eine vollständige, und das als krystallinisches Pulver abgeschiedene Morphin löst sich in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit nicht viel schwieriger als in Kalkwasser. Die weitere Prüfung auf Narkotin und Codeïn ist bereits früher von der Pharmakopöe-Commission aufgestellt.

C. Paul [1]) theilt mit, dass *Morphinlösungen* durch einfaches Kochen wieder in guten Zustand gesetzt werden könnten, wenn sie trübe geworden seien. Catillon empfahl als Lösungsmittel ein Gemisch aus gleichen Theilen Glycerin und Kirschlorbeerwasser; solche Lösungen sollen wenig schmerzhaft sein und sich gut halten. Bardet bemerkte hierzu, dass das Kirschlorbeerwasser unangenehme Empfindungen hervorrufe und von Dujardin-Beaumetz geradezu aus dem Grunde zur Anwendung empfohlen worden sei, um die Kranken davor zu behüten, Morphinisten zu werden.

Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$ ist eine starke Base und in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Carmoisinroth und schliesslich in ein schmutziges Rothviolett übergeht; von Natronlauge im Ueberschuss wird es nicht gelöst. Das Hydrocotarnin (dessen chlorwasserstoffsaures Salz in kaltem Wasser leicht löslich ist) wirkt nach F. A. Falk giftiger als Morphin [2]).

Dem *Narceïn* wurde bis jetzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{29}NO_9 + 2 H_2O$ beigelegt. Es hat sich aber bei den Untersuchungen von M. Freund und G. B. Frankforter [3]) herausgestellt, dass das Narceïn die Formel $C_{23}H_{27}NO_8 + 3 H_2O$ besitzt. Das Pseudonarceïn von W. Roser ist mit Narceïn identisch. Beim Erhitzen mit Jodmethyl unter Druck liefert das Narceïn eine amorphe Verbindung, welche beim Kochen mit Alkali sich zersetzt im Sinne der Gleichung:

$C_{23}H_{27}NO_8 . CH_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_{21}H_{20}O_8$.

Der Körper „$C_{21}H_{20}O_8$" ist eine krystallisirte, bei 208—209° schmelzende Säure, welche vom Verfasser als Narceonsäure bezeichnet wird.

Aus einer sehr eingehenden Arbeit von M. Freund [4]) über das *Narceïn* sei folgendes mitgetheilt. Narceïn $C_{23}H_{27}NO_8$ krystallisirt aus Wasser mit 3 Mol. Wasser, nicht mit 2, wie frühere Angaben besagen. Das Krystallwasser entweicht bei 100° vollständig, zwei Mol. H_2O entweichen leichter als das dritte. Das trockene Narceïn ist sehr hygroskopisch.

Da sich durch neue Versuche ergeben hat, dass in Morphin und Codeïn das N-Atom mit nur einer Methylgruppe verbunden ist, so liess sich annehmen, dass das *Thebaïn* dem Narceïn nahestehe. Aus dem Thebaïn entsteht durch Abspaltung eines an O gebundenen Methyls Thebenin, dessen Jodmethylat beim Schmelzen

1) Revue de therapeut.; durch Pharm. Centralh. 1894, 100.
2) Ber. von E. Merck 1894, Jan. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 170.
4) Ann. Chem. 1893, 277, 20.

mit Alkali in Trimethylamin und Thebenol zerfällt. Weiter fand M. Freund[1]), dass das Thebenin keine tertiäre Base mit dem Rest — $N(CH_3)_2$ ist, sondern eine secundäre Base von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} CH_3O \\ OH \end{matrix} \Big\rangle C_{16}H_{11}N \Big\langle \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$$

Hingegen ist Thebaïn eine tertiäre Base. Da sich Thebaïn und Thebenin nur um CH_2 in ihrer Zusammensetzung unterscheiden und diese Differenz durch Abspaltung eines am Sauerstoff hängenden Methyls bewirkt ist, so geht daraus unzweideutig hervor, dass auch das Thebaïn nicht den Rest — $N(CH_3)_2$ enthalten kann. Durch diese Untersuchung, welche von dem Gedanken ausging, dass das Thebaïn mit dem Morphin nicht verwandt sei, ist nun im Gegentheil dargethan worden, dass beide Alkaloïde in sehr naher Beziehung zu einander stehen.

Bezüglich der *Pereiro-Alkaloïde* bemerkt O. Hesse[2]), dass er aus der Pereirorinde seiner Zeit 3 Alkaloïde, nämlich Geissospermin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, Pereirin $C_{19}H_{24}N_2O$ und eine Base, welche sich aus Aether in körnigen Krystallen abscheidet, erhielt. Sie ist leichter als Geissospermin in Aether löslich und bleibt in der Mutterlauge, wenn Geissospermin aus Aether krystallisirt wird. Zweifellos ist, wie eine jetzt ausgeführte Vergleichung der Eigenschaften ergeben hat, damit diejenige Base identisch, welche Freund und Fauvet (s. Jahresber. 1893, 512) als Geissospermin beschreiben. Letzterer Name gehört aber dem obigen Alkaloïd Geissospermin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, während das von Freund und Fauvet untersuchte „neue Alkaloïd", welches H. damals aus Mangel an Material nicht näher untersuchen konnte, die Zusammensetzung $C_{23}H_{28}N_2O_4$ hat. Das Geissospermin löst sich in concentrirter Salpetersäure mit purpurrother Farbe, welche nach wenigen Stunden verblasst; das „neue Alkaloïd" löst sich ebenfalls mit purpurrother Farbe, welche aber mit gleicher Intensität mehrere Tage lang bestehen bleibt und erst dann etwas heller wird.

A. Petit und M. Polonovsky[3]) machen Mittheilungen über das *Physostigmin, seine Salze und Derivate.* Aus warmem Benzin krystallisirt Physostigmin unter Luftabschluss in grossen, flachen, durchscheinenden Prismen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}N_3O_2$, Schmelzpunct 105—106° C. Löst man 27,5 g Physostigmin und 12,5 g Benzoesäure in absolutem Aether und mischt die beiden Lösungen, so entsteht das aus sehr harten und weissen Prismen gebildete, bei 115 bis 116° schmelzende Physostigminbenzoat $C_{15}H_{21}N_3O_2C_6H_5COOH$. Es löst sich sehr leicht in Wasser, bei 18° im Verhältniss 1 : 4 in Alkohol, weniger leicht in Aether.

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894. 2) Liebig's Annal. Chem. 1893, 277, 300. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, T. XXIX. 55; Auszug in Apoth. Ztg. 1894.

Die Lösungen sind neutral. Während das Physostigminparakresotinat ein sehr hygroskopisches, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Salz ist, bildet die Metakresotinsäure das wohl krystallisirte und beständige, in Aether unlösliche Metakresotinat. Es bildet sich beim Mischen ätherischer Lösungen äquivalenter Mengen von Physostigmin und Metakreosotinsäure und besteht aus kleinen, weissen, licht- und luftbeständigen Prismen, die bei 156 bis 157° schmelzen. In Wasser von 100° lösen sich nur 1,7 % dieses Salzes auf, dessen Lösungen jedoch absolut neutral und lange Zeit haltbar sind. Sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol sehr löslich ist das saure citronensaure Physostigmin und das ebenfalls sehr zerfliessliche neutrale Physostigmintartrat. Eine aus kleinen, zerfliesslichen, gelblichen Prismen bestehende Masse ist das Physostigminjodmethylat $C_{15}H_{21}N_3O_2CH_3J$, es zersetzt sich gegen 100°, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ist dagegen unlöslich in Aether und Benzin. Das Salz ist von neutraler Reaction, wird durch Kalihydrat nicht zersetzt und verhält sich in allen seinen Reactionen wie das Salz einer Base vom Typus des Ammoniaks.

Die vom Deutschen Arzneibuche und der U. S. Pharmakopöe als charakteristisch für *Pilocarpin* angegebene Grünfärbung von rauchender Salpetersäure durch Pilocarpinhydrochlorid scheint nach J. B. Nagelvoort[1]) diese Bedeutung nicht zu haben; es gelang ihm mit einer Anzahl von Proben des Salzes verschiedener Provenienz bei sehr sorgfältiger Ausführung der Salpetersäureprobe nicht, eine Grünfärbung zu erzielen, obwohl die Salze allen anderen Anforderungen entsprachen. Verfasser kommt nun zu dem überraschenden Schlusse, dass die Grünfärbung der Salpetersäure durch den geringen Feuchtigkeitsgehalt des Salzes hervorgerufen werde, und fand diese Vermuthung durch experimentelle Versuche bestätigt. Bei der Untersuchung mehrerer Proben der rothbraunen rauchenden Salpetersäure, von der einige Tropfen auf Uhrgläser auf weissem Grunde stehend, dadurch behandelt wurden, dass Glasstäbchen von der Grösse eines kleinen Streichhölzchens, möglichst wenig mit Wasser befeuchtet, langsam durch die Säure gezogen wurden, ergab sich denn auch in jeder Probe eine anfangs bläuliche, dann in grün übergehende Farbenreaction. Die von den Pharmakopöen angegebene Grünfärbung rauchender Salpetersäure durch Pilocarpinhydrochlorid ist daher keine charakteristische Reaction dieses Alkaloïds. Zum Identitätsnachweise des Pilocarpinnitrats, welches Verf. an Stelle des Chlorids seiner pharmakologischen Vorzüge wegen eingeführt wissen will, bedient er sich des folgenden einfachen modificirten Calomel-Verfahrens: Man löst 0,005 oder 0,01 g des Salzes in einem Separator in 5 cc Wasser, fügt einige Tropfen Ammoniakwasser hinzu und schüttelt dann mit etwa 10 cc Chloroform aus. Nach der Klärung beider Flüssigkeiten lässt man das Chloroform in ein Porzellanschälchen

1) Pharm. Rundsch. Newyork 1893, No. 12.

ab und verdampft es. Den Rückstand mengt man durch Zusammenrühren mittelst eines Glasstäbchens mit 0,01 g Calomel. Die charakteristische schwarze Farbenreaction tritt dann, selbst ohne Anhauchen ein, weil Pilocarpin an sich schon sehr hygroskopisch ist.

Um Verunreinigungen mit den niedriger schmelzenden Jaborandi-Alkaloïden auszuschliessen, schlägt die Commission des Deutschen Apothekervereins [1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches vor, bei dem Artikel Pilocarpin. hydrochloric. die Angabe des Schmelzpunctes einzuschalten:

Weisse, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Krystalle von schwach bitterem Geschmacke, welche sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether und Chloroform lösen „und bei 193 bis 195° schmelzen" u. s. w.

Ueber das *Additionsproduct von Pyridin mit Monochloraceton* berichtet H. Dreser [2]). Derselbe beschreibt die Darstellung dieser Verbindung und einige Salze.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der *Atropa-Alkaloïde* lieferte O. Hesse [3]). Die Untersuchungen ergaben, dass die Belladonnawurzel bisweilen nur Hyoscyamin enthält, sehr häufig aber auch kleine Mengen von Atropin und hin und wieder ein neues Alkaloïd, das Atropamin (ausserdem fand Schütte sehr kleine Mengen Hyoscin: Arch. Pharm. 1892, 709). — Nach Angaben von E. Merck sollte das Hesse'sche Atropamin identisch sein mit dem von Pesci dargestellten Apoatropin. Hesse hat nunmehr Apoatropin dargestellt und dasselbe am einfachsten erhalten, wenn Atropin- oder Hyoscyaminsulfat in concentr. Schwefelsäure unter Abkühlung gelöst, und diese Lösung sofort in kaltes Wasser gegossen wurde, oder wenn Atropin, Hyoscyamin oder deren Sulfate kurze Zeit mit Essigsäure-, Benzoësäure-, oder Phosphorsäureanhydrid auf 85° erwärmt werden. Die genaue Vergleichung dieses Apoatropins mit dem Atropamin hat die Identität beider ergeben. Beim Kochen mit Kali- und Natronlauge oder Barytwasser, sowie unter mancherlei anderen Verhältnissen geht das Apoatropin (Atropamin) in seine amorphe Form, in Belladonnin über. Letzteres lässt sich auch direct erhalten, wenn man die Auflösung von Atropin- oder Hyoscyaminsulfat in concentr. Schwefelsäure kurze Zeit stehen lässt, oder wenn man Hyoscyamin oder Atropin einige Stunden auf 120—130° erhitzt. Lässt man die Temperatur langsam ansteigen, so verwandelt sich das Hyoscyamin erst in Atropin, dann dieses in Apoatropin und letzteres fast sogleich in Belladonnin.

Gegenüber den Angaben von Ladenburg betont Hesse [4]), dass *Hyoscin* und *Scopolamin identisch* sind. Die wichtigsten Thatsachen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: 1. Das von Ladenburg entdeckte Hyoscin hat rein die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4$; 2. das Hyoscin giebt bei der Spaltung bei

1) Apoth. Ztg. 1894, 205. 2) Arch. d. Pharm. 1894, 183.
3) Liebig's Annal. Chem. 1893, 277, 290.
4) ebenda 277, 304.

60—100° als basisches Product nur Oscin $C_8H_{13}NO_2$; 3. Scopolamin ist nichts anderes als Hyoscin und das bei der Spaltung desselben entstehende Scopolin nichts anderes als Oscin; 4. Scopolaminhydrobromid ist kein neues Mydriaticum, sondern das seit 1881 bekannte Hyoscinhydrobromid. Letzteres hat, wie schon E. Schmidt (Arch. Pharm. 1892, 693) gefunden hat, die Formel $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + 3 H_2O$.

Ueber das *Scopolamin* berichtet E. Schmidt[1]) und zeigt, dass diese in der Wurzel von Scopolia atropoïdes, dem Samen von Hyoscyamus niger und Datura Stramonium, in den Blättern von Duboisia myroporoïdes, sowie in der Wurzel von Atropa Belladonna vorkommende Base von der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ im Wesentlichen mit dem „Hyoscin" Ladenburg's identisch ist, und dass das Hyoscin, welches Ladenburg neben Hyoscyamin und Atropin aus den Bilsenkrautsamen isolirte, kein Isomeres letzterer Alkaloïde, sondern mit dem Scopolamin identisch ist. Diese Wahrnehmung findet durch O. Hesse ihre Bestätigung, welcher constatirt, dass dem von Ladenburg als Spaltungsproduct des Hyoscins beschriebenen Pseudatropin nicht die Formel $C_8H_{15}NO$, sondern die von Schmidt für das Scopolin aufgestellte: $C_8H_{13}NO_2$ zukommt, und dass das Alkaloïd, aus welchem dieses Pseudatropin als Spaltungsproduct gewonnen wurde (das Hyoscin), nicht $C_{17}H_{23}NO_3$, sondern $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist. Dabei stellt Schmidt die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins als weiteres Isomeres des Atropins und Hyoscyamins keineswegs in Abrede, da es anatomisch kaum zu unterscheidende Duboisiablätter giebt, welche Hyoscyamin, andere, welche Scopolamin als Mydriaticum enthalten, und es E. Merck kürzlich gelungen ist, aus denselben ein neues, dem Atropin und Hyoscyamin isomeres Alkaloïd, das Pseudohyoscyamin, zu isoliren. Ob ein Hyoscin $C_{17}H_{23}NO_3$, entsprechend der Ansicht Hesse's, thatsächlich nicht existirt, muss nach Ansicht des Verfassers noch dahingestellt bleiben; jedenfalls ist es demselben aber nicht gelungen, ein Hyoscin der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ zu isoliren. Ebenso bestanden alle untersuchten Handels-Hyoscine (darunter auch Marke Ladenburg) keineswegs aus der Base $C_{17}H_{23}NO_3$, sondern ohne Ausnahme im Wesentlichen nur aus Scopolamin $C_{17}H_{21}NO_4$, bezüglich dessen Salzen. Der Bitte Hesse's, das vom Verfasser Scopolamin benannte Alkaloïd doch als Hyoscin bezeichnen zu wollen, weil nach Hesse's Ansicht das Scopolamin weiter nichts als das bisher als Hyoscin bezeichnete Alkaloïd ist, kann derselbe nicht willfahren, weil es ihm zuerst gelungen ist, eine mydriatisch wirkende Base von der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ durch Reindarstellung zu erkennen und dadurch nachzuweisen, dass dieselbe nicht, wie man bisher annahm, ein isomeres des Hyoscyamins, Pseudatropins und Atropins, sondern ein Metameres des Cocaïns von der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ ist. Ebenso hält E. Schmidt vorläufig den Namen „Scopolin" für das mit

1) Arch. d. Pharm. 1894, 409.

Barytwasser erhaltene Spaltungsproduct des Scopolamins (von Hesse als „Oscin" bezeichnet) aufrecht, weil er zu beweisen hofft, dass ebenso wie das Scopoletin nichts Anderes als Methyläsculetin, das Scopolin Methyläsculin ist, worauf der Name Scopolin wegfallen kann.

Des Weiteren berichtete E. Schmidt[1]) auf der 66. Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte über die *mydriatisch wirkenden Basen Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin und dessen Spaltungsproduct Scopolin.* Acetylchlorid wirkt auf Atropin und Hyoscyamin nicht acetylirend ein, das Gleiche ist auch bei Essigsäureanhydrid und Natriumacetat der Fall. Durch letzteres Agens werden beide Alkaloïde in Apoatropin übergeführt, welches mit Apoatropin anderer Herkunft identisch ist. Scopolamin reagirt nicht in dieser glatten Weise, dagegen scheint dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure in eine Apoverbindung übergeführt zu werden. (Luboldt.) Bei der Untersuchung des Spaltungsproductes des Scopolamins, des Scopolins, hat sich bis jetzt ergeben, dass dasselbe eine tertiäre Base ist, die durch vorsichtige Oxydation mit Baryumpermanganat jedoch in eine secundäre: $C_7H_{11}NO_2$ übergeht. Letztere liefert ein krystallisirbares Nitrosoderivat und wird durch Jodmethyl wieder in Scopolin zurückverwandelt. Diese Basen stehen somit in ähnlicher Beziehung zu einander, wie Tropin und Tropigenin:

$C_7H_{12}ON.CH_3$	$C_7H_{10}O_2N.CH_3$
Tropin	Scopolin
$C_7H_{12}ONH$	$C_7H_{10}O_2NH$
Tropigenin	Scopoligenin

Scopolin enthält, im Einklange mit den Versuchen von Hesse, nur eine Hydroxylgruppe. Hydroxylamin liefert kein Oxim. Auch ein Phenylhydrazon konnte bisher nicht isolirt werden. Die Producte der erschöpfenden Methylisirung, der Einwirkung von Jodwasserstoff und von Phosphorpentachlorid bilden noch den Gegenstand weiterer Untersuchung von W. Luboldt. Concentrirte Schwefelsäure wirkte in Eisessiglösung bei 160° nicht wasserabspaltend.

Ueber *Scopoleïne.* Durch Zusammenschmelzen von Scopolin mit Salicylid bei 230° entsteht nach W. Luboldt[2]) ein roth gefärbter Firniss, aus dem salzsaures Wasser eine Base entzieht, die durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Lösung mit Chloroform aufgenommen wird und nach dem Verdunsten des Chloroforms krystallinisch zurückbleibt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Base Salicylscopoleïn in wasserfreien, weissen, bei 105° schmelzenden Nadeln. Mydriatische Eigenschaften besitzt der Körper nicht. Das Salicylscopoleïn besitzt die Formel $C_{15}H_{17}NO_4$. Von Salzen desselben wurden hergestellt: das Hydrochlorid (mit 11,39 % Chlor), Hydrobromid, Sulfat, Goldsalz (Schmelzpunct 195°, Goldgehalt 31,98 %), Platinsalz (krystallisirt

1) Pharm. Centralh. 1894, 600; Apoth. Ztg. 1894, 752.
2) Apoth. Ztg. 1894, 869.

in zwei Modificationen: 1. mit 2 Mol. Wasser, Schmelzpunct 205°; 2. mit 1 Mol. Wasser, Schmelzpunct 212°; der Platingehalt der bei 100° getrockneten Doppelsalze beträgt 20,26 %). — In einer Nachschrift bemerkt E. Schmidt, dass das Benzoylscopoleïn bereits 1892 von O. Hesse durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Scopolin dargestellt wurde; dieselbe Verbindung entsteht durch Erhitzen von Scopolin mit Benzoylchlorid, ebenso, wie E. Schmidt vor zwei Jahren nachwies, das Acetylscopoleïn durch Einwirkung von Acetylchlorid oder von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Scopolin.

Ueber die *Synthese eines anderen Scopoleïns, des Tropylscopoleïns,* berichtet ebenfalls W. Luboldt[1]).

Ueber das *Nicotin* hat A. Pinner[2]) im Anschluss an frühere Untersuchungen eingehende Mittheilungen über die Constitution des Alkaloïds veröffentlicht. Verf. beschreibt die Darstellung und Eigenschaften des Nicotins sowie einiger Abkömmlinge desselben und zwar des Oxynicotins, des Pseudonicotinoxyds, des Cotinins und Ticonins u. s. w. Die Schlussfolgerung, welche Pinner nun aus diesen Untersuchungen zieht, ist dass das Nicotin eine Nitrilbase ist, ferner ein Pyridinderivat, da es bei der Oxydation β-Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure) liefert und dass eins der beiden Stickstoffatome des Nicotins an Methyl gebunden ist. Auch giebt Verfasser am Schluss seiner Abhandlung noch eine Zusammenstellung über die eventuellen Constitutionsformeln des Nicotins und seiner Abkömmlinge. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Bei dem *Erhitzen von Nicotin mit überschüssigem Benzoylchlorid* wird eine Verbindung erhalten, die aber nicht Benzoylnicotin ist, sondern die Benzoylverbindung einer mit dem Nicotin isomeren, secundären Base $C_{10}H_{14}N_2$, welche A. Pinner[3]) als *Metanicotin* bezeichnet. Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre wird das Benzoylderivat gespalten, das Reactionsproduct mit etwas Wasser verdünnt, von der ausgeschiedenen Benzoësäure abgesaugt, eingedunstet, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben. — Das Metanicotin $C_{10}H_{14}N_2$ ist ein bei 275 bis 278° siedendes Oel, von schwachem, an Nicotin erinnerndem, aber doch von ihm verschiedenem Geruch. Es ist stärker basisch als das Nicotin, in Wasser in allen Verhältnissen löslich und wird durch concentrirte Laugen wie das Nicotin ölig aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden. Es ist optisch inactiv. Das Pikrat des Metanicotins $C_{10}H_{14}N_2 . 2\,C_6H_3N_3O_7 + H_2O$ bildet lange fadenförmige Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser, die bei 114° schmelzen, während das Pikrat des Nicotins wasserfreie, gelbe, kurze Prismen bildet, die bei 218° schmelzen.

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 931. 2) Arch. d. Pharm. 231, 378.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 1053.

Zur *Kenntniss des Sparteïns;* von F. B. Ahrens [1]). Wie Verfasser früher berichtete, erhielt er durch Einwirkung von käuflichem Wasserstoffsuperoxyd auf Oxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O$ ein Trioxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O_3$. Als er jetzt mit dem Chlorhydrat des Oxysparteïns arbeitete und verdünntes H_2O_2 anwendete, erhielt er statt dessen Dioxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O_2$. Das Chlorhydrat desselben bildet weisse, leicht lösliche Nadeln. Bei der Behandlung von Sparteïn, welche ein kräftiges Reductionsmittel ist, mit frisch gefälltem Silber- oder Quecksilberoxyd, oder mit frisch bereitetem Bleisuperoxyd gelangte der Verfasser zu einer Base $C_{15}H_{26}N_2O$, die ein dickes, an der Luft sich schnell bräunendes Oel darstellt. Das Jodhydrat bildet fettglänzende, bei 211° schmelzende Blättchen. — Schüttelt man Sparteïn mit Chlorkalklösung, entkalkt die wässerige Lösung, macht stark alkalisch und schüttelt mit Aether aus, so gelangt man zu einer neuen Base $C_{15}H_{24}N_2$, welche 2 At. H weniger enthält als das Sparteïn. Dieses Dehydrosparteïn ist ein dem Sparteïn sehr ähnliches, bei 314—316° siedendes Liquidum. Das Chlorhydrat $C_{15}H_{24}N_2 . 2HCl + 2^1/_2 H_2O$ bildet grosse, wasserhelle Krystalle.

Ueber *Spasmotin* (Sphacelotoxin) s. S. 96.

Ueber das *Polysulfhydrat des Brucins;* von O. Doebner [2]).

Bezüglich des *Verhaltens der Strychninsalze bei Gegenwart von Haloïdsalzen* macht Oldberg [3]) darauf aufmerksam, dass bei der Fällung von Strychninsulfat aus wässeriger Lösung durch Bromkali nicht, wie vielfach angenommen, schwerlösliches Strychninbromid entsteht, sondern die Ausscheidung des Sulfats ausschliesslich durch die Gegenwart des Bromkalis bedingt wird.

Ueber das Verhalten des Atropins und des Strychnins gegenüber der Vitali'schen Reaction s. Toxikologie.

VII. Glykoside und Bitterstoffe.

E. Bombelon [4]) hat schon seit langer Zeit bei *Ausschüttelungen von Glykosiden und Alkaloïden mittels Chloroform* einschneidende Veränderungen und selbst Zerstörungen beobachtet, von denen er früher annahm, dass sie von theilweise zersetztem Chloroform herrührten. Allein dies ist irrig, auch frisches, mit Alkohol versetztes Chloroform bewirkt grosse Veränderungen, je nach der Natur der Verbindungen, ob fest oder lose gefügt; Glykoside unterliegen dem noch weit mehr wie Alkaloïde, wie Verf. an einigen Beispielen nachzuweisen sucht. Es geht daraus hervor, dass das Chloroform zur Reingewinnung sowohl von Glykosiden wie auch Alkaloïden völlig unbrauchbar ist, so stark auch manchmal sein Lösungsvermögen dieser Stoffe ist und dieserhalb für brauchbar gehalten wurde. Zur Ausschüttelung, überhaupt Bestimmung in den Drogen können daher nur Alkohol, Aether, Essigäther,

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 3035. 2) Arch. de Pharm. 1894, 692.
3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1893, 258—259. 4) Pharm. Ztg. 1894, 815.

Benzol, Benzin, überhaupt nur solche Medien dienen, die weder Verbindungen noch Zerstörungen bewirken, sondern einfach nur lösen. Es ist selbstredend, dass die Veränderungen und Zerstörungen einestheils abhängig sind von der Dauer der Einwirkung des Chloroforms, ob in gewöhnlichem Licht, ob in Kälte oder Hitze, anderntheils abhängig von dem leichten oder festen Gefüge der Glykoside und Alkaloïde. Letzteres Verhalten zu ermitteln gelang dem Verfasser unter Anwendung des auf nassem Wege bereiteten Quecksilberoxyds und von reinstem Glycerin. Verf. hofft, durch seine Mittheilung Anregung zu weiteren Forschungen auf diesem Gebiete gegeben zu haben.

Ueber *synthetische Glykoside* berichten Emil Fischer und L. Bunsch[1]).

Cerberid. Das von Merck aus Cerbera Yccotli dargestellte und Cerberin genannte Glykosid ist jetzt „Cerberid" genannt worden, weil der Name Cerberin bereits vergeben ist (s. Jahresber. 1893, 545). Der Körper dürfte therapeutisch wohl kaum Anwendung finden, nachdem C. E. Wagner festgestellt hat, dass er ein heftig wirkendes Herzgift ist und beim Menschen den Magen und den Darm stark angreift.

Datiscin. Aus der Wurzel von Datisca cannabina, einer in Südfrankreich zu Färbezwecken Verwendung findenden Pflanze, stellten E. Schunck und L. Marchlewski[2]) Datiscin her durch Ausziehen mit Spiritus, Versetzen der eingedampften Lösung mit kochendem Wasser, Reinigen des Rohproductes mittels Bleiacetat. Datiscin schmilzt bei 190°; es besitzt die Formel $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$. Kochen mit verdünnter Säure liefert Rhamnose und Datiscetin; schmelzendes Kali giebt Salicylsäure, Salpetersäure giebt Pikrinsäure bez. Nitrosalicylsäure.

Auch die *Einwirkung von Brom auf Datiscetin* studirten E. Schunck und L. Marchlewski[3]).

Digitalin. Der Digitalis im Infus, deren grosse Bedeutung bei Erkrankungen des Herzens ausser aller Frage steht, haften einige schwerwiegende Unvollkommenheiten an, welche das immer wieder sich geltend machende Bedürfniss erklären, den wirksamen Bestandtheil des Infus. Digitalis in reiner Form darzustellen. Klingenberg[4]) stellte Versuche an mit dem nach Kiliani's Vorschrift von der Firma Boehringer dargestellten *Digitalinum verum* und fand Folgendes: 1. Digitalinum verum hat vor dem Infus. Digitalis den Vorzug der sicheren Dosirung und des Fehlens aller Nebenerscheinungen. 2. In leichteren compensirten Fällen von Herzklappenfehlern ist eine gewisse Beeinflussung des Pulses nicht zu leugnen. 3. In allen schwereren, uncompensirten Fällen von Herzklappenfehlern kann es die Digitalis im Infusum nicht annähernd ersetzen.

---

1) Ber, d. d. chem. Ges. 1894, 27, 2478. 2) Liebig's Annal. d. Chem. 1893. 261. 3) ebenda 1894, 278. 346. 4) Arch. f. exp. Path. u. Pharmakol. XXXIII. 4. u. 5.

Ueber *neue Derivate des Digitogenins* berichten H. Kiliani und M. Bazlen[1]). Verf. geben eine verbesserte Vorschrift zur Darstellung von Digitogensäure aus Digitonin, welches in Traubenzucker und Digitogenin spaltbar ist. Aus letzterem erhält man circa 60% Digitogensäure und aus dieser endlich 30% Digitsäure, so dass 100 g reines krystallisirtes Digitonin bei grosser Sorgfalt nur 5,4 g Digitsäure liefern. Die Vorschrift zur Darstellung der Digitogensäure lautet: 1 Th. Digitogenin wird mit 10 Th. Eisessig übergossen und allmälig unter Umschwenken mit einer Lösung von 0,7 Th. krystallisirter Chromsäure in 1,4 Th. Wasser versetzt. Nach der Auflösung des Digitogenins fügt man 10 Th. Wasser hinzu, schüttelt viermal mit Aether und krystallisirt das Rohproduct aus 93%igem Alkohol um. — Aus Mutterlaugen von der Gewinnung der Digitsäure stellten die Verfasser eine neue Säure, Digsäure, als amorphes in Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliches Pulver dar.

Eurybin ist ein Glykosid aus Eurybia moschata, einer Composite Neuseelands. Es ist nach E. Merck[2]) ein amorphes, schwach gelbliches, bitter schmeckendes Pulver, welches sich klar in Wasser und Weingeist löst. Die wässerige Lösung wird durch neutrales Bleiacetat nicht getrübt, basisches Bleiacetat jedoch ruft Fällung hervor. Tannin erzeugt einen flockigen Niederschlag, welcher beim Schütteln rasch zu einem Harz zusammengeht, das nach Entfernung der wässerigen Lauge in Weingeist klar löslich ist. Mit Fehling'scher Lösung erhitzt tritt keine Reduction ein. Verseift man den Körper mit 5%iger Schwefelsäure, so scheidet sich aus der Lösung ein Harz ab, welches in Weingeist klar löslich ist. Die wässerige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung, ein Beweis, dass das Eurybin als ein Glykosid aufzufassen ist, welches nach R. Kobert auf Warmblüther bei innerlicher Darreichung erst in relativ grossen Dosen wirkt, während kleinere Gaben, selbst bei subcutaner Application, ungiftig sind.

Euparin. Nach einer von C. Manger[3]) ausgeführten Untersuchung zur näheren Kenntniss des aus dem Eupatorium purpureum isolirten Körpers Euparin, kommt letzterem die Formel $C_{12}H_{11}O_3$ zu. Sein Schmelzpunct liegt scharf bei 118° und bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroläther, leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Aceton. Eine 10%ige wässerige Aetzkalilösung löst den Körper auf, durch weiteren Wasserzusatz wird er wieder unverändert gefällt. Eissenchlorid färbt die alkoholische Lösung grasgrün. Die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Euparin lieferte keine Resultate. Chlor wirkt substituirend, ohne ein einheitliches Substitutionsproduct zu erzeugen. Mit Essigsäureanhydrid resultirt ein Liquidum ohne constante Eigenschaften. Durch conc. Salpetersäure wird es in Pikrinsäure und durch schmelzendes Aetzkali hauptsächlich in Phloroglucin übergeführt.

1) Arch. d. Pharm. 1894. 334. 2) Ber. 1894. Jan.
3) American Journal of Pharmacy durch Apoth. Ztg. 1894. 352.

Gaultherin, Glykosid aus Betula lenta L. Schneegans und Gerock[1]) erhielten aus der Rinde von Betula lenta mit Hülfe einer Lösung von Bleiacetat in starkem Alkohol eine grünliche Tinctur, die im Gegensatze zu der nur mit Alkohol bereiteten nicht nach Gaultheriaöl roch, weil das die Spaltung verursachende Ferment durch Bleiacetat unwirksam gemacht ist. Das überschüssige Blei wird durch Schwefelwasserstoff entfernt, der nach dem Einengen zurückbleibende Sirup in absolutem Alkohol gelöst und mit dem mehrfachen Volumen Aether versetzt, wodurch eine reichliche klebrige Fällung entsteht. Letztere löst man wieder in starkem Alkohol, überlässt der freiwilligen Verdampfung und erzielt aus der braunen Mutterlauge prismatische Krystalle, die man absaugt und mehrmals unter Behandlung mit Thierkohle umkrystallisirt. Schliesslich erhält man farbloses, krystallinisches, bitter schmeckendes Gaultherin, welches in Wasser, Alkohol löslich ist, und in der Kälte nicht, wohl aber beim Kochen Fehling'sche Lösung reducirt. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren tritt sehr bald der Geruch nach Wintergrünöl auf und die wässerige Lösung reducirt nun energisch Fehling'sche Lösung. Speichelferment, Emulsin und Diastase spalten dagegen das Gaultherin nicht.

Hyänanchin, ein von A. Engelhardt[2]) untersuchter chemisch indifferenter, krystallinischer Bitterstoff, welcher sich in den Samen und Samenschalen von Hyänanche globosa findet, durchläuft den Organismus von Hunden und Katzen unverändert und kann aus dem Harn durch Aether ausgeschüttelt werden. Das Hyänanchin steht im pharmakologischen System dem Strychnin nahe, greift jedoch das Gehirn stärker an als das Rückenmark. Hyänanche gehört zu den Buxaceen, und auch in Buxus sempervirens ist ein ähnliches Krampfgift enthalten.

Kussin. N. Lewin[3]) erhielt aus dem käuflichen „krystallinischen Kussin" durch Erwärmen mit Aethyläther das sog. „amorphe Kussin" und fand, dass ersteres der Formel $C_{31}H_{38}O_{10}$ nach ein Anhydrid des letzteren, $C_{31}H_{40}O_{11}$, ist.

Piceïn, Glykosid der Blätter von Pinus picea. Behufs Darstellung hat H. Tanret[4]) die zerkleinerten Pflanzentheile mit heisser Sodalösung ausgezogen, mit ammoniakalischem Bleiacetat gefällt und diesen Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat wird nun bis zur Sirupsdicke eingedampft, noch heiss mit einem Drittel seines Gewichtes Magnesiumsulfat versetzt und nach dem Erkalten mit Essigäther ausgeschüttelt. Aus dem Rückstand desselben lässt sich mit absolutem Alkohol etc. das krystallinische Glykosid erhalten. Der Gehalt desselben schwankt vom Februar bis Mai zwischen 3—0,5 g pro kg. Holz und Rinde enthalten nur amorphes Glykosid. Das Piceïn krystallisirt aus Wasser mit einem Molekül H_2O. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

1) Arch. d. Pharm. 1894, 437. 2) Deutsch. Med. Ztg. 1894. 459. 3) Chem. Ztg. 1894, 804. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894. T. XXX. 61.

$C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$. Es krystallisirt in prismatischen, seidenglänzenden Nadeln, löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether und Chloroform. Der Geschmack ist bitter. *a*D ist gleich — 84°. Der Schmelzpunct liegt bei 194°. Unter dem Einfluss von Emulsin geht das Piceïn in Glykose und Piceol $C_8H_8O_2$ über. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Piceïn mit braunrother Farbe (Coniferin intensiv violett). Das Piceïn wird weder durch Tannin noch Bleisubacetat gefällt. Ammoniakalisches Bleiacetat und Magnesiumsulfat bringen Fällungen hervor. Mit Essigsäureanhydrid und einem Stückchen Chlorzink erhitzt, entsteht ein zusammengesetzter Aether, welcher leicht krystallisirt. Das Piceol krystallisirt in prismatischen Nadeln, welche bei 109° schmelzen und in Wasser löslich sind. Mit dieser Lösung giebt Eisenchlorid eine violette Färbung. Das Piceol verhält sich wie ein einatomiges Phenol.

Picramnin, ein krystallinischer Bestandtheil der Früchte von Pikramnia Camboita Engl., wurde von Bruno Grützner[1]) näher untersucht. Der Körper ist schwach gelb gefärbt und lässt sich durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in rein weissen, verfilzten, seidenglänzenden Krystallnadeln erhalten, welche sich fettig anfühlen. Die Krystalle sind geruch- und geschmacklos; ihr Schmelzpunct liegt bei 50,5°. Auf Platinblech vorsichtig erhitzt, schmelzen sie zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei Steigerung der Temperatur verbrennt die Substanz mit russender Flamme, wobei der Geruch nach verbranntem Fett auftritt. In Wasser ist sie unlöslich; Alkohol vom spec. Gewicht 0,830 bis zum absoluten Alkohol, desgleichen Methylalkohol und Amylalkohol lösen nur in der Siedhitze und geben beim Erkalten wieder krystallinische Ausscheidungen. Leichte Lösung erfolgt hingegen in Schwefelkohlenstoff, Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform etc. Stickstoff ist nicht vorhanden. Ammoniakalische Silberlösung, Eisenchlorid, Fehling'sche Lösung werden nicht verändert. Spaltungsversuche mit Säuren und Alkalien führten zu keinem Resultate. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_3H_5(C_{18}H_{31}O_2)_3$. Nach diesen Ergebnissen dürfte kein Glykosid, sondern das Triglycerid einer ungesättigten Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ vorliegen.

Podophyllin. H. Endemann[2]) erschöpfte die Wurzel von Podophyllum peltatum mit sehr verdünnter Schwefelsäure, engte das Extract sorgsam ein und fällte es durch Alkohol, wobei die bitteren Principien in die alkoholische Lösung übergingen. Nach Abdunstung des Alkohols, Alkalisirung der Lösung und Extraction mit Aether wurde ein Alkaloïd abgeschieden, welches weder flüssig war noch bei der Behandlung mit Säuren einen Geruch nach Opium gab, aus welchem letzteren Umstande Verfasser schliesst, dass ein früher von ihm geprüftes Podophyllin mit einer fremden

1) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 1893, 46.
2) Pharm. Rundschau. XII. No. 1.

Substanz, wahrscheinlich Rückständen von der Opiumalkaloïdbereitung verfälscht gewesen ist. Das Alkaloïd hinterblieb nach der Verdunstung des Aethers als ein amorphes Gummi, welches in Salzsäure löslich ist, und wenn kein Ueberschuss von Salzsäure vorhanden ist, zu einem Gummi eingedampft werden kann. Mit einem Ueberschuss von Salzsäure eingedampft, spaltet es sich in das Hydrochlorid eines Alkaloïds und einen sauren Körper. Die Originalbase giebt mit Molybdän-Schwefelsäure eine dunkelviolette Lösung, welche allmälig heller, endlich grün wird; die zweite Base wird in Berührung mit demselben Reagens blau und löst sich später farblos darin auf. Da die Wurzel nun das beschriebene Alkaloïd enthält, nicht aber das nach Vorschrift der Ph. U. St. bereitete Podophyllin, so ist es klar, dass dasselbe in der alkoholischen Lösung nach der Fällung des Podophyllins (v. D. A. B. Ref.) enthalten sein muss. Verfasser nimmt sich vor, aus diesen Lösungen das Alkaloïd zu isoliren, um seine Identität festzustellen.

Santonin. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches brachte für den Artikel Santoninum folgende Fassung in Vorschlag:

Farblose, glänzende, bitter schmeckende, bei 170° schmelzende Krystallblättchen, welche am Lichte eine gelbe Farbe annehmen. Santonin giebt mit etwa 5000 Theilen Wasser, mit 44 Theilen Weingeist, sowie mit 4 Theilen Chloroform neutrale Lösungen.

Schüttelt man 0,01 g Santonin mit 1 cc Schwefelsäure und 1 cc Wasser, „erwärmt das Gemisch auf 100°, so nimmt dasselbe“ beim Zusatz „eines halben Tropfens“ Eisenchloridlösung „eine schön violette Färbung an“.

„Beim Durchfeuchten“ mit Schwefelsäure oder Salpetersäure erleidet „das Santonin“ zunächst keine Färbung. „Kocht man es“ mit „einer Mischung aus“ 100 Theilen Wasser und 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure, „so erhält man“ nach „dem“ Abkühlen und Filtriren eine nicht bitter schmeckende Flüssigkeit, in „der“ durch einige Tropfen Kaliumdichromatlösung eine Fällung nicht „hervorgerufen wird“.

„Beim Erhitzen unter“ Luftzutritt darf Santonin „keinen“ Rückstand hinterlassen.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Begründung: Für das sichere Gelingen der Identitätsreaction ist eine genügende Erhitzung des Gemisches von Santonin, Schwefelsäure und Wasser, sowie Beschränkung der Eisenchloridlösung erforderlich. Die Forderung des anfänglichen Farblosbleibens des obigen Gemisches fällt besser weg, da später nochmals eine beschränkte Indifferenz des Santonins gegen Schwefelsäure gefordert wird. Die übrigen Veränderungen sind redactioneller Art.

Die *Identitätsprobe des Santonins nach dem D. A.-B. III* lässt mitunter im Stich, indem auf Zusatz des Eisenchlorids die violette Färbung nicht eintritt. Nach Hager's Commentar S. 508 soll man in folgender abgeänderten Weise verfahren: Man schüttelt 0,01 g gepulvertes Santonin mit einem erkalteten Gemisch von 1 cc Schwefelsäure und 1 cc Wasser, erwärmt die entstandene farblose

1) Apoth. Ztg. 1894, 205.

Lösung auf 95 bis 100° und setzt nun 1 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu [1]).

Ueber *Reactionen des Santonins, Veratrins und Resorcins* berichtet A. Ferraro [2]). Verbrennt man in einem Glasschälchen kleine Mengen gepulverten Santonins, Veratrins oder Resorcins mit einigen Tropfen Schwefelsäure und überschüssigem Aethylalkohol, so beobachtet man an dem Verbrennungsrückstande das Folgende: a) Santonin. Der Rückstand zeigt ein gleichmässiges und charakteristisches Roth, eine Farbe, die dem Ziegelroth am nächsten kommt. b) Resorcin. Der Rückstand ist zunächst olivengrün, geht aber schnell in ein helles Blutroth über, in welchem sich indessen immer charakteristische gelbe Zonen zeigen. c) Veratrin. Der Rückstand ist gleichmässig und prächtig violettroth gefärbt. Die Reaction dürfte einen gewissen Werth vorzugsweise für die Prüfung des Santonins haben. Weder Borsäure, noch Chlornatrium, noch Magnesiumsulfat, dem Santonin nebeneinander zugemischt, vermochten die charakteristische Farbenreaction zu stören. Ebensowenig Schwefel, Terpin, Salicin, Antipyrin und Antifebrin, die indessen bei einer Fälschung des Santonins kaum in Frage kommen dürften. Dagegen verdecken der Zucker und das Gummi, die nicht selten zur Verfälschung des Santonins benutzt werden, die Reaction vollständig, da sie zunächst eine rothbraune und alsdann in Folge der Verkohlung eine schwarze Färbung hervorrufen.

In Fortsetzung seiner *Untersuchungen über das Santonin* berichtete J. Klein [3]) über einige Abkömmlinge des Santonins. Am Schluss der Arbeit zieht Verfasser die Schlussfolgerungen aus den bisher ermittelten Thatsachen bezüglich der Constitution des Santonins und kommt hierbei zu folgendem Resultate: 1) Die Stellung der Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette ist erwiesen und die Annahme der α-Ketonnatur die nächstliegende. 2) In dem Santonin sind zwei Paraverbindungen wahrscheinlich und gehört dasselbe vermuthlich zu den δ-Laktonen.

VIII. Farbstoffe.

(Natürliche und künstliche.)

Ueber die *Bildung der violetten Pflanzenfarbstoffe* hat Nienhaus [4]) Beobachtungen angestellt.

Zur *Darstellung von Chlorophyll* wird von E. Schunck [5]) die folgende Methode empfohlen: Die frischen Blätter von Immergrün werden mit kochendem Alkohol extrahirt, die Lösung wird heiss filtrirt und das beim Abkühlen derselben sich niedersetzende rohe Chlorophyll gereinigt durch Kochen mit alkoholischem Natron, Filtriren und Sättigung des Filtrats mit Kohlensäure. Der Nieder-

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 673. 2) Bollettino Chimico Farmaceutico 1894, 18. 3) Archiv d. Pharm. 231. 213 u. 695. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, 371. 5) Chem.-Ztg. 1894, Rep. S. 68.

schlag wird mit kaltem Alkohol extrahirt und die entstehende Lösung durch Zusatz einer gesättigten Salzlösung gefällt. Der Niederschlag wird in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft, wodurch das Natriumsalz erhalten wird. Dasselbe wird mit Wasser gewaschen, mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen erhält man dann den von Natrium freien, grünen Farbstoff. Die erhaltene Substanz ist amorph und in Anilin, Chloroform, Benzin, Alkohol und Aether löslich; die Lösung ist blaugrün und zeigt rothe Fluorescenz.

Zur *Chemie des Chlorophylls* lieferten E. Schunck und L. Marchlewski [1]) neue Beiträge. Dieselben stellten fest, dass die Spaltungsproducte des Chlorophylls, welche durch einen Salzsäurestrom in neutraler alkoholischer oder alkalischer Chlorophylllösung erzeugt werden, verschieden sind, dass also das Chlorophyll durch Alkalien afficirt wird. Die Verfasser beschreiben Darstellung und Eigenschaften des Phyllocyanins, Phylloxanthins, Phyllotaonins.

Ueber die *Phyllocyaninsäure und einige Verbindungen derselben* sowie über *Farbstoffe mit chlorophyllähnlichem Spectrum* berichtete A. Tschirch [2]).

Eine *chemische Charakterisirung und Gebrauchsnachweisung* der von ihm geführten *Chlorophyllsorten* (Chlorophyllum purissimum, Chlorophyll technisch rein, Chlorophyll technisch zum Färben von Oel, Fett, Seife, Salben u. s. w., Chlorophyll in alkoholischer und Chlorophyll in wässeriger Lösung) veröffentlichte E. Merck [3]).

Zur *Gewinnung des Xanthophylls* wird nach A. Tschirch [4]) wiederholt mit Wasser ausgekochtes Gras mit alkalihaltigem starken Alkohol ausgezogen, der eingedampfte Rückstand mit Wasser aufgenommen, diese Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die orangegelbe ätherische Lösung eingedampft. Löst man nun den erhaltenen orangegelben, schmierigen, nach Crocus duftenden Rückstand von ausserordentlichem Färbevermögen in Aether und lässt diesen abdunsten, so erhält man gelbliche und nach mehrmaligem Umkrystallisiren farblose Nadeln von Phytosterin. Die Phytosterine scheinen ganz allgemein verbreitete Bestandtheile der pflanzlichen Zelle zu sein, wenigstens erhielt Tschirch dieselben aus jedem verwendeten Pflanzenmaterial. Krystallisirt aus der letzten Flüssigkeit kein Phytosterin mehr heraus, so erhält man nach Kühlen mit Eis kleine derbe Nadeln von eigenartigem Metallglanz. Dieses krystallisirte Xanthophyll zeigt 3 Absorptionsbänder, welche jedoch mit denen der gelben Blüthenfarben nicht ganz übereinstimmen. Es erscheint daher vorerst sehr zweifelhaft, dass Xanthophyll und Anthoxanthin, wie dies neuerdings behauptet wurde, identisch sind. Die beiden Bänder 1

1) Liebig's Annal. 1894. 278. 329. 2) Vortr. auf d. 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte; Pharm. Ztg. 1894, 685. 3) Ber. 1894. Jan. 4) Vortr. auf d. 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte; Pharm. Ztg. 1894, 685.

und 2 des Anthoxanthins sind übrigens auch beim Polychroit, dem Farbstoffe des Safrans, deutlich wahrzunehmen und zwar ungefähr an den gleichen Stellen. Im Spectrum lebender Blätter ist von den Xanthophyllbändern nur eins und auch das nur undeutlich nachzuweisen.

Ueber *Phycoerythrin (den rothen Farbstoff der Florideen), seine Krystallisirbarkeit und chemische Natur;* von H. Molisch[1]).

Carmin ist in neuerer Zeit vielen Verfälschungen ausgesetzt. Von Gehe u. Co.[2]) angestellte Untersuchungen verdächtiger Carminsorten haben ergeben, dass diese beim Verbrennen bis 88½ % Asche hinterliessen und dass als Fälschungsmittel vorwiegend Bleioxyd, Thonerde, Bleisulfat, Baryumcarbonat und -sulfat und Theerfarbstoffe, wie Corallin, Eosin, Phloxin etc., dienen mussten. Echter Carmin ergiebt beim Verbrennen nur etwa 7—9 % Ascherückstand.

Ueber *Darstellung und Eigenschaften der Carminsäure* berichteten E. Schunck und L. Marchlewski[3]).

Zur *Prüfung des neuerdings in den Arzneischatz eingeführten und bei Malaria, Carcinom u. s. w. Verwendung findenden Methylenblau* giebt W. Lenz[4]) eine Anleitung. Als Methylenblau ist nur die freie (grünschillernde) Base zu verabfolgen und das (blaue) chlorwasserstoffsaure Salz nur auf ausdrückliche Verordnung zu dispensiren, ebenso das Zinkchloriddoppelsalz. Zur Prüfung der freien Base ($C_{16}H_{17}N_3S$) können folgende Ermittelungen dienen: Methylenblau giebt mit Wasser, Weingeist, Chloroform klare, intensiv blaue Lösungen. Die Lösung in Chloroform lässt auf Zusatz ihres fünffachen Volumens Aether oder ihres dreifachen Volumens Benzol ihren Farbstoff zum grössten Theil ausfallen. Die Lösung in Alkohol lässt ihren Farbstoffgehalt auf Zusatz ihres achtfachen Volumens Aether zum grössten Theil fallen, dagegen nicht auf Zusatz des achtfachen Volumens Benzol. Die mit dem achtfachen Volumen Benzol versetzte Lösung des Methylenblau in absolutem Alkohol lässt, mit Wasser geschüttelt, die Benzolschicht nur wenig gefärbt sich abscheiden. Die Lösung des Methylenblau in absolutem Alkohol lässt auf Zusatz ihres achtfachen Volumens Schwefelkohlenstoff den Farbstoff zum Theil fallen; die Lösung in Chloroform scheidet ihn auf Zusatz des sechsfachen Volumens Schwefelkohlenstoff zum grössten Theil aus. Sämmtliche oben beschriebenen Fällungen scheiden das Methylenblau in sehr schönen Mikrokrystallen ab. Die wässerige Lösung des Methylenblau soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden, auch nicht nach Zusatz von Salpetersäure. Die concentrirten Lösungen des Methylenblau in Wasser werden durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure grünlich gefärbt. Beim Verdünnen mit Wasser werden diese grünlichen Lösungen blau und bleiben beim Uebersättigen mit Ammoniak unverändert blau. Officinelle Salzsäure verändert die

1) Bot. Ztg. 1894. Heft 10; Apoth. Ztg. 1894. 920. 2) Handelsber. 1894. Apr. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1894. 2979. 4) Pharm. Ztg. 1894, 63

Färbung der concentrirten wässerigen Lösung von Methylenblau fast nicht; verdünnte Schwefelsäure und ebenso concentrirte Essigsäure sind ohne sichtbare Einwirkung auf dieselbe, Zinnchlorür entfärbt wässerige Methylenblaulösung schnell. Erwärmt man die wässerige Lösung des Methylenblau mit Zinkschnitzeln und dem gleichen Volumen Eisessig, so tritt sehr langsam Reaction ein; rasch und vollständig entfärbt sich die Mischung von Methylenblau und Eisessig auf Zusatz von Zinkstaub, und zwar unter Annahme eines hellen grünlichen Farbentones. In officinellem Ammoniak ist Methylenblau leicht und klar löslich. Diese Lösung wird durch Zinkstaub schon in der Kälte fast augenblicklich entfärbt, wird aber an der Luft fast ebenso schnell wieder blau. Die intensiv gefärbte wässerige Lösung des Methylenblau entfärbt sich auf Zusatz eines gleichen Volumens Schwefelammonium in wenigen Minuten vollständig. Kali- oder Natronlauge scheiden aus den wässerigen Lösungen des Methylenblau nach einiger Zeit einen blauen Niederschlag ab. Zur Prüfung des Farbstoffes auf Arsen, Quecksilber und mineralische Verunreinigungen verfährt man in bekannter Weise. — Bezüglich des spectroskopischen Verhaltens des Methylenblau hat Lenz Folgendes ermittelt: Die entsprechend verdünnte wässerige Lösung des Methylenblau absorbirt den gesammten rothen Theil des Spectrums bis D $^1/_4$ E und verdunkelt von da ab schwach den grünen Theil bis b $^1/_2$ F. Die Lösung des Methylvioletts absorbirt hauptsächlich das gelbgrüne D, lässt aber den rothen Theil von d ab frei. Dieses Absorptionsspectrum ist also wesentlich verschieden von demjenigen des Methylenblau. — Zur Unterscheidung des Methylenblau von Aethylenblau färbt man bekanntlich mit Tannin gebeizte Baumwollstücke mit einer concentrirten wässerigen Farbstofflösung aus und behandelt das ausgefärbte Zeug alsdann mit nicht zu verdünnter Chlorkalklösung. Methylenblau wird dadurch bei schwachem Erwärmen entfärbt, Aethylenblau wird silbergrau. Zur Herstellung des gebeizten Zeuges im pharmaceutischen Laboratorium empfiehlt Verfasser folgendes Verfahren: Etwa 2 g entfettete Verbandwolle werden zuerst mit einer Lösung von 0,5 g Tannin in 10 cc Wasser, alsdann mit einer Lösung von 0,1 g Brechweinstein in 5 cc Wasser und schliesslich mit einer Lösung von 0,1 g krystallisirtem Natriumcarbonat in 3 cc Wasser übergossen und jedesmal gut durchgearbeitet. Schliesslich nach einigem Verweilen in der Lauge wird die Watte ausgepresst und trocknen gelassen. Die so vorbereitete gebeizte Baumwolle eignet sich zur Ausfärbung mit Methylenblau. — Zum Schluss bemerkt Lenz noch, dass sich das reine Methylenblau auch für alle in Betracht kommenden bakteriologischen Färbungen eigne und keine Veranlassung vorliege, neben derselben noch ein anderes Präparat (Zinkchloriddoppelsalz) für derartige Zwecke zu führen.

Ein *eigenthümliches Verhalten des Methylvioletts 6 B* beobachtete Liesegang[1]). Löst man Methylviolett 6 B in concen-

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 723.

trirter Schwefel- oder Salzsäure, so ist die Lösung intensiv roth, in dünnen Schichten gelb gefärbt. Bei Zusatz von Wasser geht die Farbe allmälig in Grün und bei weiterem Wasserzusatz in reines Blau, schliesslich in Violett über. Der in Säure aufgelöste Farbstoff zeigt also bei steigendem Warserzusatz alle Spectralfarben in der richtigen Reihenfolge. In dem grünen Stadium ist die Färbung sehr unbeständig, während die anderen Farben beständig sind.

VIII. Eiweissstoffe und Fermente.

Ueber die *Fabrikation des Albumins* [1]).

Zur *Chemie der Eiweisskörper* lieferte L. Lilienfeld [2]) Beiträge. Derselbe erhielt u. A. durch Condensation des Amidoessigsäureesters mit den Aethylestern der Amidocapronsäure (Leucin) und des Tyrosins eine Substanz, welche er als synthetischen Peptonkörper bezeichnet, da er sowohl in allen Reactionen, als elementaranalytisch mit den natürlichen wasserlöslichen Peptonen übereinstimmt. Auch erwähnt Lilienfeld eine Substanz, welche durch Condensation von Amidosäureestern bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht und welche neben allen Eiweissreactionen auch die Coagulirbarkeit in der Hitze zeigte.

Zur *Unterscheidung der Eiweissarten durch Farbstoffe* giebt Bogomolow [3]) Folgendes an: Für das Albumin ist charakteristisch die Färbung mit Corallin (der gelbe Farbstoff wird blaurosa), für das Myosin seine Fähigkeit, den Dichroismus der in das Grüne spielenden Farben zu vernichten, dem Methylenblau und Gentianaviolett einen blauen Ton zu geben, das Methylgrün ausgesprochen dunkelgrün zu machen und dem Eosin und Phloxin eine deutlich röthliche Himbeerfarbe mitzutheilen. Das durch Kochen coagulirte Myosin wird corallenfarben; eine Myosinlösung färbt sich Anfangs ebenso, dann aber wird sie farblos. Für Pepton ist charakteristisch, dass es mit Congoroth einen orangerothen Niederschlag giebt, dass es den Farbenton des Eosins verändert (ohne den Dichroismus zu vernichten), ebenso wie den des Methylgrüns, Safranins und Corallins, d. h. dass es in Pulverform Corallin orangegelb macht, in Lösung dasselbe entfärbt und mit Phloxin endlich himbeerfarbene Flocken bildet. Für das Nucleoalbumin ist charakteristisch die deutliche Orangefärbung mit Eosin, die Grünfärbung mit Methylgrün und die Blaufärbung mit Gentianaviolett. Für das Syntonin: die Braunfärbung mit Congoroth; Safranin wird gelb, Corallin röthlichgelb. Für das Alkalialbuminat ist charakteristisch die Rosaviolettfärbung mit Eosin und die Kirschrothfärbung mit Corallin. Safranin theilt ihm keine Rosafärbung mit, vom Congoroth erhält es einen rosa Schimmer. Es färbt sich mit Phloxin, ohne seinen Farbenton zu ändern. Fibrin färbt sich mit allen Farben und nimmt am schlechtesten Säure-Fuchsin an.

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 597. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1894, 750. 3) durch Pharm. Centralh. 1894, 637.

Die *Zersetzung der Albuminate durch Alkalihydrate* studirte V. Vedrödi[1]). Hühnereiweiss, thierisches Caseïn, Roh-Kleber und Leim wurden mit Natronlauge einer Destillation im Dampfstrome unterworfen und im Destillat das gebildete Ammoniak titrirt. Es ergab sich, dass: 1. die Eiweisskörper und der Leim sich hierbei zersetzen, und dass sich dabei aus dem Stickstoff derselben Ammoniak bildet; 2. dass diese Zersetzung sehr langsam vor sich geht und selbst nach zwölfstündigem Kochen noch nicht vollständig ist; denn selbst nach dieser Zeit blieben beim Albumin 3,56, beim Caseïn 7,07, beim Kleber 9,42 und beim Leim 4,55 % Stickstoff in der ursprünglichen Form unzersetzt oder in eine Verbindung umgewandelt, welche mit Ammoniak nicht identisch ist; 3. im Verhältniss zu den übrigen Körpern zersetzen sich am leichtesten und vollständigsten Albumin und Leim.

Herstellung alkalischer, Eiweiss nicht coagulirender Flüssigkeiten. D. R.-P. 74634 für Chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin. Gewisse organische, weder ätzend noch giftig wirkende Basen sind im Stande, eine Anzahl der gebräuchlichsten Antiseptica zu lösen und in eine Form überzuführen, in der sie Eiweiss nicht mehr zu coaguliren vermögen. Derartige Basen sind Aethylendiamin, Dimethyl-, Diäthyl-, Tetramethyl-, Tetraäthylendiamin, Piperazin und die aus Mono-, Di-, Epichlorhydrin und Ammoniak entstehenden Verbindungen, die in Lösung mit gleichen Theilen von Phenol, Kresol u. s. w. oder Silbersalzen versetzt werden [2]).

Ueber die *Verdaulichkeit des Eiweisses in den verschiedenen Entwicklungsperioden des Hühnereies;* von Carini [3]).

Albert Hammerschlag [4]) hat folgende neue Methode zur *quantitativen Bestimmung der Eiweissverdauung des Magensaftes* bekannt gegeben: Von einer 1%igen Eiweisslösung, die 4 % Salzsäure enthält, werden zwei Proben hergestellt; zu der ersten fügt man 5 cc Magensaft, zu der zweiten 5 cc Wasser. Nach einstündigem Stehen im Brutofen wird in beiden Proben mit dem Esbach'schen Albuminimeter der Eiweissgehalt bestimmt. Der Unterschied zwischen beiden Proben giebt die Menge des verdauten Eiweisses an, welche in Procenten angegeben werden kann.

Zur *Abscheidung des Eiweisses aus dem Blute* versetzt man nach E. Cavazzani [5]) 200 cc Wasser mit 20—30 cc Blut, giebt dazu 5—6 Tropfen eines Gemisches von 10 Th. verdünnter Essigsäure (1,04) und 1 Th. Milchsäure und erhitzt zum Sieden. Die Lösung verliert rasch die rothe Färbung und wird grau; beim Kochen scheidet sich das Eiweiss in Flocken aus. War zu viel des Säuregemisches zugesetzt worden, so erfolgt keine Fällung; es genügt dann, zur Abstumpfung der Säure etwas Soda zuzusetzen.

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 338. 2) s. auch S. 369 u. 427.
3) Arch. di Pediatria I. 94; Pharm. Ztg. 1894, 752. 4) Tagbl. d. Naturf.-Vers. 1894, 84. 5) L'Orosi 1894. 265.

Eine Methode für die schärfere *Trennung der Eiweisskörper im Blutserum* glaubt W. Engel [1]) in der durch Alkohol verschiedener Stärke bewirkten fractionirten Fällung gefunden zu haben.

Ueber die *Gerinnung des Eiweiss durch Erschütterung* hat Gaule [2]) Untersuchungen angestellt.

Darstellung einer resorbirbaren organischen Eisenverbindung. Zusatz zum D. R.-P 72168 für C. F. Boehringer Söhne in Waldhof. Durch Einfügen einer Fällung mit Säure in das Verfahren lässt sich die Eisenverbindung von einheitlicherer, gleichmässigerer Beschaffenheit erhalten. Nachdem die Albuminlösung mit Natronlauge, weinsaurer Eisen- und weinsaurer Natronlösung ca. 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und schliesslich durch Einleiten eines Dampfstromes bei 96° in's Sieden gebracht worden ist, fügt man etwas Weinsäure oder Salzsäure hinzu und lässt die Flüssigkeit durch Absetzen sich klären. Das erhaltene Eisenalbuminat (Ferratin) enthält 7—10 % Eisen und wird in Lösung bei einer bestimmten Verdünnung erst nach einigen Minuten durch Schwefelammonium dunkel gefärbt.

Ueber *Ferratin* (s. Jahresber. 1893, 571) hat Schmiedeberg [3]) ausführlich berichtet.

Liquor ferri albuminati Dr. Gramm hat de Groot [4]) einer gründlichen Untersuchung unterzogen. Die Flüssigkeit ist im durchscheinenden Licht klar, im zurückgeworfenen etwas trübe von rothbrauner Farbe, von Geruch und Geschmack der Pfefferminze, sie schäumt beim Schütteln und wird durch Filtriren nicht verändert. Das spec. Gewicht ist = 1. Die Reaction ist äusserst schwach sauer, fast neutral. Verfasser erhielt 2,24 % Trockenrückstand und 0,633 % einer rothbraunen Asche, was, wenn die Asche ganz aus Eisenoxyd bestände, einem Gehalt an Eisen von 0,443 % entsprechen würde. Dies ist jedoch nach Verf. nicht der Fall, er fand in der Asche nach Entfernung des Eisens durch Lösung in Salzsäure u. s. w. K, Na und Ca, wodurch der Eisengehalt auf 0,407 % reducirt wird, was mit der Angabe, dass die Flüssigkeit 0,4 % Fe enthalte, gut übereinstimmt. Aus dem Unterschiede im Gewicht des Trockenrückstandes und der Asche erhellt ferner, dass der Liquor 1,607 % Eiweiss enthält. Der durch die Destillationsmethode ermittelte Alkoholgehalt beträgt 6 % und steht dies in Uebereinstimmung mit dem angegebenen Zusatz von 10 % Spir. menth. pip. Aus den Untersuchungen des Verf. geht ferner hervor, dass ein kleiner Theil des Eisens an Eiweiss gebunden, der Rest als Hydrat vorhanden ist. Zur Bereitung des Liq. ferri albumin. Dr. Gramm giebt Verf. folgende Vorschrift: Sol. ferri alb. dialys. Dr. Gramm 30, Oxyd. ferri dialys. 10, Aq. destill. 50, Spir. menth. pip. 10.

---

1) Arch. f. Hyg. 1894. XX. 3; Apoth. Ztg. 1894, 493. 2) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte 1894, 470; Referat in Pharm. Centralh. 1894, 534.
3) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 1893. Bd. 33; ausführliches Referat in Pharm. Centralh. 1894, 148. 4) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. etc. 1894. Juni.

B. Guillaume-Gentil [1]) veröffentlicht eine Studie über das *Verhalten der Eisen-Peptonate und -Albuminate im Organismus,* in welcher er zu der Schlussfolgerung kommt, dass künstliche, organische Eisenverbindungen die natürlichen nicht ersetzen können. Sie erfüllen ihren Zweck nur unvollkommen, da sie sich beim Einbringen in den Magen in gleicher Weise wie anorganische Eisenverbindungen zersetzen. Die Salzsäure des Magensaftes bildet daraus Eisenchlorid bezw. Chlorür und diese werden durch den alkalischen Darmsaft zu Eisenoxyd und Ferrocarbonat umgesetzt. Nur in letzterem Zustande könne das Eisen zur Resorption gelangen. Was man durch die Verabreichung von Peptonaten bezweckt, nämlich das Passiren des Magens in unzersetztem Zustande, gelinge nicht. Den Zusatz von Manganverbindungen hält der Verf. für ganz nutzlos.

Eisenpeptonat wird nach der Vorschrift des Vereins der Apotheker Berlins wie folgt dargestellt: 10,0 Pepton. sicc. puriss., 100,0 Aq. dest., 120,0 Liquor Ferri oxychlorat. Pepton wird in Wasser gelöst, die Lösung mit der Eisenoxychloridflüssigkeit versetzt und mit verdünnter Natronlauge genau neutralisirt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in 1,5 Acid. hydrochloric. unter Erwärmen gelöst, die Lösung zu Sirupsconsistenz eingedampft, auf Glasplatten gestrichen und getrocknet.

Ueber *Eisenpeptonat* veröffentlichte E. Dieterich [2]) eine grössere Arbeit, in welcher der Verfasser zu folgenden Schlusssätzen gelangt: 1. Löst man Eisenpeptonat mit Zucker und Natronlauge, so bildet sich Eisensaccharat. Diese Umsetzung tritt bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erhitzen ziemlich rasch ein; ob sie eine quantitative ist, muss aber vorläufig dahingestellt bleiben. 2. Löst man Eisenpeptonat mit Hülfe von möglichst wenig Salzsäure in Wasser und versetzt man die fertige Lösung mit Zucker, so tritt gar keine oder doch nur eine ganz geringe Umsetzung in Saccharat ein. 3. Löst man Eisensaccharat in Wasser und setzt man zu dieser Lösung Pepton, so scheint eine theilweise Umsetzung des Saccharats in Peptonat zu erfolgen. Wenigstens müssen wir es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob der in einer solchen Lösung erzeugte Niederschlag das Pepton nur mechanisch mit niedergerissen hat oder ob er es chemisch gebunden enthält.

Zur *quantitativen Bestimmung der Peptone* verwendet Dutto [3]) Kaliumwismuthjodidlösung, durch welches Reagens die Peptone vollkommen ausgefällt werden; der Niederschlag ist schön orangeroth gefärbt und im Ueberschuss des Reagens nicht löslich. Man lässt den Niederschlag 12 bis 24 Stunden absitzen, sammelt ihn dann auf einem Filter, wäscht mit leicht durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser aus und trocknet unter der Luftpumpenglocke. In diesem Niederschlag wird die Menge des Wismuths

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. 345. 2) Helfenb. Annal. 1893. 77. 3) durch Pharm. Centralh. 1894. 636.

als Oxyd oder besser im metallischen Zustande bestimmt und die Peptonmenge danach berechnet, indem 1 g Pepton = 0,141 bis 0,147 g Wismuth entspricht. Diese Methode soll für alle peptonhaltigen Flüssigkeiten (Magensaft, Harn), natürlich mit Ausnahme solcher, welche Alkaloïde enthalten, anwendbar sein.

Ueber Analysen von Peptonen s. Nahrungs- und Genussmittel.

Nach den Angaben von Kühne kann aus einer Lösung, welche gleichzeitig *Albumose und Pepton* enthält, die Albumose durch Ammoniumsulfat unter gewissen Cautelen so vollständig ausgefällt werden, dass das Filtrat vollkommen albumosefrei ist. C. A. Pekelharing wendet dagegen ein, dass eine solche Lösung bei Zusatz von Metaphosphorsäure und noch mehr von Trichloressigsäure Fällungen giebt, welche in Wasser löslich und durch Ammoniumsulfat auf's Neue fällbar sind, ausserdem starke Biuretreaction und Xanthoproteïnreaction geben. Das Resultat war das nämliche, als — zur Vermeidung der Bildung von Deuteroalbumose — Heteroalbumose zur Darstellung von Pepton verwendet wurde. — W. Kühne[1]) hat bei Nachprüfung der obigen Angaben in Peptonlösung, wenn dieselbe wirklich frei von Albumose war, durch Metaphosphorsäure mitunter kaum eine Trübung, meistens eine geringe Trübung, welche sich allmälig absetzt, erhalten. Der Niederschlag gab keine Biuretreaction, war also nicht Albumose. Trichloressigsäure (10%ige Lösung in gesättigter Ammoniumsulfatlösung) gab in Peptonlösung stets milchige Trübung, welche sich allmälig zu einem Niederschlag oder einem hellgelben Firniss verdichtet. Dieser Niederschlag gab alle positiven und negativen Reactionen des Peptons, ist also wahrscheinlich nichts Anderes als dieses. Weiterhin macht Verfasser darauf aufmerksam und belegt es durch Versuchsreihen mit graduell gesteigertem Zusatz von Kupfersulfat, dass Peptonlösungen weit mehr Kupfersulfat vertragen, ohne dass die Purpurfärbung in Blau übergeht, wie Albumoselösungen, vorausgesetzt, dass alle übrigen Bedingungen, also namentlich Concentration der Albumose bezw. Peptonlösung und Grösse des Alkalizusatzes die gleichen sind. — Wie das Amphipepton der Pepsinverdauung wird auch das albumosenfreie Antipepton, dessen Analyse abzüglich 5,45 % Asche 48,45 C, 6 H, 16,4 N und 0,81 S ergab, der Trypsinverdauung in Ammoniumsulfat-gesättigter Lösung durch Trichloressigsäure partiell ausgefällt. Salzgesättigte Metaphosphorsäure gab in der völlig klaren Antipeptonlösung keine Opalescenz, 10%ige Trichloressigsäure schien sich zunächst ebenso zu verhalten, erst nach Zusatz des gleichen Volums entstand zuerst milchige Trübung, dann beim Stehenlassen firnissartiger Bodensatz, welcher sich in seinen Reactionen ebenso verhielt wie die gleiche aus dem Pepsinpepton (Amphipepton) erhaltene Substanz. Endlich wurde noch das durch Autodigestion aus dem Pankreas erhaltene „Drüsenpepton" untersucht. Abzüglich 0,85 % Asche enthielt dasselbe 44,35 % C, 7 H,

1) Centralbl. f. Physiol. 1893. Nr. 2.

15,63 N, 0,64 S. Dieses Drüsenpepton unterscheidet sich von den übrigen Peptonen durch seinen angenehm süssen Geschmack, ferner durch einige Reactionen. Auch das Verhalten zu Metaphosphorsäure und Trichloressigsäure war ein wenig abweichend.

Beiträge zur *Kenntniss der Albumosen* lieferte H. Schrötter[1]). Derselbe erhielt auf einem ziemlich umständlichen Wege aus Witte'schem sog. Pepton eine in Alkohol lösliche, ein mikrokrystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver darstellende Albumose, deren Zusammensetzung nicht merklich von der der Eiweisskörper im Allgemeinen abweicht (C 50,7, H 6,5, N 16,9, S 1,1 %). Das Molekulargewicht ergab sich auffallend niedrig (587—714). Die Albumose bildet ein Chlorhydrat mit constantem Salzsäuregehalt = 10,8 %. Durch Behandlung der wässerigen Lösung der Albumose mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhielt Verfasser Benzoësäureester der Albumose, welche Ester durch Alkohol in einen schwefelhaltigen und einen schwefelfreien Antheil zerlegt werden konnten. — Bei dem Wege der Darstellung durch Behandlung des Witte'schen Peptons mit beträchtlichen Mengen Schwefelsäure und Zinkstaub hält E. Salkowski trotz der von Schrötter angestellten Controllversuche Zersetzungen nicht für ausgeschlossen; da letzterer, soweit Salkowski ersehen kann, nicht den Nachweis geführt, dass seine „Albumose" frei war von Pepton, dessen Bildung nach dem Gange der Darstellung direct anzunehmen ist, so würde sich die vom Verfasser als abweichend betonte Alkohollöslichkeit leicht erklären.

Die früher von Neumeister als *Pseudopepton* bezeichnete Substanz des Hühnereiweisses gehört nach den Untersuchungen von C. Ph. Mörner[2]) zu den „mukoiden" Körpern und wird von ihm als Ovomukoïd bezeichnet. Dasselbe tritt in zwei Modificationen auf, von denen eine in kaltem Wasser leicht löslich, die andere darin unlöslich ist. Es löst sich klar zu einer beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit, welche mit den Mineralsäuren, sowie mit Metaphosphor-, Phosphor-Molybdän-, Essig-, Pikrin- und Citronensäure keinen Niederschlag, dagegen mit Phosphorwolfram- und Gerbsäure eine Fällung giebt. Auch Bleiacetat, Bleiessig, Quecksilberchlorid, Ferrocyankalium und Essigsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium etc. etc. geben keine Fällung, während eine solche durch Bleiessig + Ammoniak bewirkt wird. Die Biuretreaction ist deutlich. Die quantitative Bestimmung ergab als Gehalt des natürlichen Hühnereiweisses im Durchschnitt nahezu 1,5 %, so dass das Ovomukoïd der organische Bestandtheil des Hühnereiweisses ist, welcher in Bezug auf die Menge nach dem Ovalbumin den ersten Platz einnimmt. Er übertrifft die Globulinsubstanz bedeutend, deren Menge nur etwa die Hälfte davon beträgt.

Ueber *Fleischsäure und Carniferrin* berichtet M. Siegfried[3]).

---

1) durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1894, 108. 2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1893. 525. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1894. 2762.

Die Fleischsäure, $C_{10}H_{15}N_3O_5$ ist, mit Phosphorsäure gepaart, als Phosphorfleischsäure im Muskel enthalten, und es lassen sich von ihr leicht lösliche Baryum- und Calciumsalze darstellen, die sich erst beim Kochen der wässerigen Lösungen unter Abscheidung von Calcium- bezw. Baryumphosphat zersetzen. Mit Hülfe ihrer unlöslichen Ferriverbindung kann man die Fleischsäure aus Fleischextract darstellen, indem man dieselbe mit Barytwasser zersetzt und das Baryum mit Schwefelsäure ausscheidet. Die Phosphorfleischsäure bildet eine Eisenverbindung: Carniferrin mit 30 % Eisengehalt, welche völlig resorbirbar und unschädlich ist. Die Fleischsäure ist eine einbasische Säure, sie bildet mit Basen und Carbonaten Salze, von denen das Zink-, Kupfer-, Baryum- und Silbersalz rein dargestellt wurden. Sie addirt 1 Mol. Salzsäure, welche erst beim Kochen mit Silbernitrat als Chlorsilber abgeschieden wird. Dem Verhalten und der Zusammensetzung nach ist die Fleischsäure mit dem Antipepton identisch, und der Verfasser hofft von diesem Körper aus zu einer Formel für diejenigen Producte der peptischen und tryptischen Verdauung zu gelangen, welche dem Eiweiss noch ähnlicher sind als das Antipepton.

Verfahren zur Darstellung resorbirbarer Eisenverbindungen der Phosphor-Fleischsäure. (D. R.-P. No. 77136 Farbwerke in Höchst.) Mit Hülfe einer phosphorhaltigen Verbindung der Fleischsäure gelingt es, Eisenpräparate herzustellen, welche das Eisen in organischer Bindung enthalten und resorbirbar sind. Man versetzt die wässerige Lösung von Fleischextract mit Barythydrat, bis ein Probefiltrat auf weiteren Zusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt. Das nöthigenfalls von überschüssigem Baryt befreite Filtrat wird hierauf mit anorganischen oder organischen Eisensalzen gekocht, wobei sich das resorbirbare Eisenpräparat ausscheidet.

Hämalbumin ist ein neues nach Angabe von Dahmen von der chemischen Fabrik F. W. Klever in Köln a. Rh. dargestelltes Eiseneiweisspräparat. Das Hämalbumin ist ein säuerlich schmeckendes Pulver, welches unbegrenzt haltbar, sowie in heissem Wasser und alkoholischen Flüssigkeiten, wie Wein, Bier etc. löslich ist und besteht aus Hämatin (-Eisen) und Hämoglobulin (als Albuminat) 49,17 %, Serumalbumin und Paraglobulin (als Albuminat) 46,23 % und zu 4,6 % aus den bekannten Mineralsalzen des Blutes. Das Hämalbumin enthält somit über 95 % wasserfreien Eiweisses in verdautem Zustande. Alle Bestandtheile des Hämalbumins, besonders auch die Blutsalze sind absolut löslich, und zwar sind die sonst unlöslichen Phosphate von Calcium und Magnesium an Eiweiss zu klar löslichem phosphorsauren Calcium- und Magnesiumalbuminat gebunden. Das Hämalbumin kommt seiner Zusammensetzung nach dem frischen Blute so nahe wie irgend möglich, so dass z. B. 1 g Hämalbumin diejenigen Stoffe enthält, welche in 6 g frischen, gesunden Blutes vorhanden sind, mit Ausnahme von Fibrin und denjenigen Stoffen, die wir als Stoffwechselproducte zu betrachten pflegen, wie Harnstoff, Kreati-

nin etc. 1 g Hämalbumin entspricht, abgesehen von der Resorbirbarkeit, 25 g Liquor Ferri albuminati[1]).

Hämoferrum. Unter diesem Namen bringt die Firma F. Stearns & Co. in Detroit nach Chem. and Drugg. eine Eiseneiweissverbindung in Pillenform in den Handel. Ueber die Darstellung und die Zusammensetzung des Hämoferrum ist noch nichts Näheres bekannt geworden.

Pankreatin. Das von Gehe u. Co.[2]) gelieferte Präparat besitzt folgende Eigenschaften: 1 Th. löst 100 Th. feuchtes Fibrin in 5 Stunden bei 45° C. in alkalischer und neutraler Lösung. 0,1 g Pankreatin verflüssigt 500 g Kleister (gekocht aus 30 g Stärke) bei 45° C. in kurzer Zeit. Ueber das Emulgiren des Fettes mittels Pankreatin lassen sich keine genauen Angaben machen, da die Gallenbestandtheile bei diesem Processe eine bedeutende Rolle spielen.

Vergleichende Versuche über die *verdauende Wirkung von Papaïn und Pepsin* hat B. Dott[3]) angestellt. 6 g frisch gekochtes und gesiebtes Eiweiss in 30 cc Wasser und 10 Tropfen Salzsäure bei 37,5° mit 0,12 Pepsin digerirt, ergaben nach einer Stunde nahezu vollständige Lösung. Der nach vier Stunden auf Zusatz von 15 cc verdünnter Salpetersäure (1 + 3) entstandene Niederschlag betrug nach Auswaschen und leichtem Pressen zwischen Filtrirpapier 0,6 g. Der Versuch wurde in genau derselben Weise wiederholt unter Verwendung von 0,42 g Papaïn. Der nun erhaltene Niederschlag (ungelöstes Eiweiss einbegriffen) wog 6,8 g. Weitere Versuche bei 54° wiederholt ergaben gleiche negative Resultate hinsichtlich der peptonisirenden Kraft des Papaïns, so dass die Folgerung zu ziehen ist, dass Papaïn nur eine ganz geringe lösende Wirkung auf Eiweiss und gar keine peptonisirende Wirkung besitzt. Im Gegensatz hierzu zeigte Pepsin sowohl eine grosse eiweisslösende als auch peptonisirende Kraft.

Ueber die beiden Namen *Papayotin* und *Papaïn* herrscht bis heute noch keine Klarheit; man gebraucht die letztere Bezeichnung immer mehr für den rohen Succus Caricae papayae, trotzdem ursprünglich Papaïn und Papayotin, wenn auch nicht als Bezeichnungen für ein und denselben Körper, so doch für das auf verschiedenem Wege aus dem Succus gewonnene gereinigte Ferment in Gebrauch waren. Um die Sachlage noch mehr zu verwirren, kommen als Papain seitens einzelner Fabriken Specialfabrikate in den Handel, die weder Papayotin noch Succus Caricae papayae, sondern, soweit die Untersuchungen von Gehe & Co[4]) reichen, Gemenge des letzteren Stoffes mit Pepsin sind. Dadurch erklärt sich die eiweisslösende Wirkung derartiger Präparate in saurer Lösung. Papayotin wird durch Salzsäure aus seiner Lösung gefällt; erst ein grosser Ueberschuss, wie er bei Verdauungsversuchen gar nicht in Frage kommt, löst es wieder

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 476. 2) Handelsber. 1894. Apr.
3) Pharm. Journ. Transact. 1894. 1237. 4) Handelsber. 1894. Apr. u. Sept.

auf. Reines Papayotin wirkt nur in alkalischer Lösung. Will der Arzt ein auch in saurer Lösung wirksames Papayotin haben, so wird er dies jederzeit am besten durch Mischen von Pepsin und Papayotin erreichen. — Gehe & Co. haben im Laufe der letzten 15 Jahre das Papayotin zu vielen Malen aus frischem, mit Chloroform haltbar gemachtem, wie auch aus coagulirtem und getrocknetem und schliesslich aus dem im Heimathlande durch Alkohol präcipitirten Milchsafte dargestellt und stets feststellen können, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften diejenigen waren, die Peckolt, Würtz u. A. auch fanden und unter denen die Löslichkeit in Wasser, die vollständige Fällbarkeit des Fermentes durch Salpetersäure, sowie seine partielle Fällung durch Salzsäure besonders hervorzuheben sind. Sind daher in einem Papayapräparate des Handels, es heisse nun Papaïn, Succus caricae papayae oder Papayotin, Fermente enthalten, die nicht durch Salpetersäure fällbar sind, so wird man a priori die Einheitlichkeit der Substanz bestreiten müssen und kann solche Gemische auch keineswegs zu vergleichenden Untersuchungen heranziehen. Alkalische und neutrale Lösungen sind für die Entfaltung der Wirksamkeit des Fermentes am günstigsten. In saurer Lösung ist das Ferment unwirksam, wenn die Menge der Salzsäure grade zu seiner Fällung hinreicht; anderenfalls lässt sich eine fibrinlösende Wirkung, die aber so gering ist, dass sie für die medicinische Praxis kaum in Frage kommt und desshalb als nicht vorhanden angesehen werden kann, nicht bestreiten. Zur Prüfung nimmt man am besten Blutfibrin und setzt auf 100 cc Wasser 1 cc Natronlauge hinzu. Die Digestionswärme wähle man nicht zu niedrig (45—50° C.), die Digestionsdauer betrage 4—5 Stunden. Bei dieser Prüfungsweise konnten Gehe & Co. im günstigsten Falle eine Lösungsfähigkeit von 1:250 konstatiren, selten war sie geringer wie 1:200. Die Unterschiede hatten ihren Grund in der verschiedenen Beschaffenheit des Rohmateriales. Der Prüfung auf die fibrinlösende Kraft hat eine Identitätsprüfung voranzugehen, die man in folgender von anderer Seite (s. Pharm. Ztg. 1894, 325) angegebenen Weise vornehmen kann: Löst man 0,2 g Papayotin oder Succus caricae papayae in 4 cc Wasser auf, fügt 1 cc Salpetersäure (specif. Gewicht 1,153) hinzu und filtrirt nach einstündigem Stehen ab, so darf das Filtrat, nachdem es mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, auf Zusatz von Tanninlösung (1 = 19) sich nicht bis zur Undurchsichtigkeit trüben. Eine eintretende starke Trübung zeigt die Gegenwart von Stoffen an, die weder in dem Papayaferment noch im Rohsuccus ursprünglich vorhanden sind, und es bleibt unbenommen, diese dann noch weiter auf ihre Eigenschaften zu prüfen.

Hobein[1]) hat gefunden, dass zwei verschiedene Gruppen von *Papain-Präparaten* im Handel sind, von denen die Merck'schen und Gehe'schen nur in alkalischer Lösung wirksam sind,

1) Apoth. Ztg. 1894. 445.

während die Papaine Reuss, Böhringer und Finkler auch in saurer Lösung peptonisirend wirken. In saurer Lösung geht die Wirkung am günstigsten vor sich bei Anwendung 0,2 %ig. Salzsäure, und zwar wirkt eine verdünnte Auflösung des Papains in 0,2 %ig. Salzsäure günstiger, als wie eine concentrirte. Mit ab- und zunehmender Concentration der Salzsäure fällt die Energie der Wirkung, mit zunehmender Temperatur bis ca. 60° steigt dieselbe. In alkalischer Lösung ist die Einwirkung eine noch günstigere, und zwar geht dieselbe am besten in einer 0,1 %ig. Natronlauge vor sich. In einer Lösung von kohlensaurem Natron gleicher Concentration ist die Wirkung eine sehr geringe, besonders bei Anwendung von Fibrin. In der Pharmaceutischen Zeitung 1894 Seite 325 findet sich ein Artikel von einem ungenannten Verfasser, welcher bei Prüfung der Papayotin-Präparate ähnliche Resultate erhielt. Aus dem Vergleich mit aus frischem Milchsaft hergestelltem Papayotin hält derselbe nur die Merck'schen und Gehe'schen Präparate für reine Papayotine und meint, dass die Papaine Reuss, Böhringer und Finkler mit Pepsin vermischt sind und giebt, nachdem das Pepsin noch nicht einmal sicher nachgewiesen, eine Prüfung auf Pepsin. Im Gegensatz zu dieser Behauptung, dass reines Papayotin nur in alkalischer Lösung wirken soll, führt Hobein an, dass alle früheren Forscher, Mittnacht, Hansen etc., die Wirkung des Milchsaftes in saurer Lösung constatiren. Der vom Verfasser fraglichen Artikels für Pepsin gehaltene Niederschlag ist jedenfalls nicht reines Pepsin, sondern es enthält bedeutende Mengen von Pepton, dasselbe zeigt alle Reactionen des Peptons und giebt auch die Xanthoproteinreaction, welche reinem Pepsin nicht zukommt. Jedenfalls aber ist die zur Prüfung auf Pepsin vorgeschlagene Reaction (s. vorstehendes Referat) zu verwerfen, da beim Vermischen der als Papayotinum purum bezeichneten Gehe'schen und Merck'schen Präparate mit geringen Mengen Pepton, auch diese die vorgeschlagene Pepsinreaction geben. Es bleibt also zu untersuchen, ob Pepsin thatsächlich den in saurer Lösung wirksamen Präparaten zugesetzt wird, oder ob im Papayasaft mehrere Fermente, die verschiedenartig wirken, vorhanden sind.

K. Osswald[1]) hat das von der Firma Böhringer und Reuss in Cannstadt dargestellte *Papaïn Reuss* einer eingehenden und vergleichenden Untersuchung unterzogen und seine Leistungsfähigkeit im Besonderen mit der des Pepsins verglichen. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass das Pepsin nur in saurer Lösung eiweisslösende Kraft besitzt, während das Papaïn, wenn auch schwächer, auch in neutraler und sogar alkalischer Lösung diese Eigenschaft behält. Also das Pepsin kann nur im Magen zur Wirkung kommen, Papaïn dagegen behält sie auch noch im Darm, und darin liegt die ausgedehntere Verwendbarkeit des letzteren. In salzsaurer Lösung ist die Papaïnverdauung nicht so weitgehend wie die des Pepsins, immerhin ist sie, wie aus den

1) München. med. Wochenschr. 1894, Nr. 34.

nachgewiesenen Verdauungsproducten ersichtlich, ein regelrechter Verdauungsvorgang. In neutraler und alkalischer Lösung führt sie bis zur Peptonbildung und ist deshalb vollkommen genug, um in vielen Fällen ein wirksames Mittel zu sein.

Nach Mittheilungen in der Südd. Apoth. Ztg.[1]) löst sich das *Papaïn Reuss* in Wasser in keinem Verhältniss, es bildet nur eine trübe Aufschwemmung, die beim Schütteln stark schäumt, sich aber selbst beim Erwärmen nicht klar löst. Die Aufschwemmung giebt sehr deutliche Biuretreaction, das Filtrat etwas mehr Violettfärbung; das Präparat steht also den Eiweisskörpern nahe. Die ausgesprochene Vermuthung, dass es mit Pepsin vermischt sei, wird energisch zurückgewiesen. Das Papaïn Reuss löst coagulirtes Eiweiss in saurer, neutraler und alkalischer Lösung, am schnellsten und vollständigsten in saurer. In alkalischer Lösung giebt es bei der Einwirkung auf Eiweiss oder Fleischfasern weniger eine völlige Lösung als vielmehr eine trübe Flüssigkeit, die kaum durchs Filter geht. Die Lösung soll erst in saurer Flüssigkeit eine völlige werden; dieses zeigte sich nach Osswald an Diphtheritismembranen, die durch Papaïn in saurer Lösung leicht klar gelöst wurden, während sie in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten krümelige Massen zurückliessen. Durch das Präparat werden aus dem Eiweiss Albumosen und Peptone gebildet. Die von Gehe & Co. behauptete Unwirksamkeit des Papaïns in saurer Lösung, ja sogar Fällbarkeit des Papaïns durch Säure beweisen, dass die gleichnamigen Präparate der genannten Firmen verschieden sind. Da die beiderseitigen Fabricationsmethoden nicht bekannt sind und wohl auch nicht bekannt gegeben werden dürften, so muss man bei Anwendung von Papaïn auf diese besonderen Eigenschaften der Handelspräparate Rücksicht nehmen.

Während sich der Hauptbedarf an *Pepsin* in Deutschland noch auf das dem Arzneibuche entsprechende deutsche Präparat erstreckt, wendet man sich daneben mehr und mehr den hochprozentigen Sorten zu, die bei einer Digestionsdauer von 4 Stunden mit Leichtigkeit ihr 3000faches Gewicht coagulirtes Eiweiss lösen. Ein dem Deutschen Arzneibuche entsprechendes Pepsin löst ceteris paribus das 500fache seines Gewichtes an Eiweiss, nicht, wie häufig noch angenommen wird, das 100fache[2]).

Ueber *normalen Magensaft und die damit verglichene Wirkung käuflicher Pepsine* berichtete P. Konowalow[3]). Der auf näher angegebene Weise durch Scheinfütterung von Hunden reflectorisch abgeschiedene reine Magensaft ist vollkommen klar und farblos, ohne jeglichen Geruch, von angenehmem, saurem Geschmack und hält sich beliebig lange ohne zu verderben. Bei Verdünnung mit destillirtem Wasser 1:1 erfolgt schwache Trübung, die aber rasch verschwindet. Mit 4 Th. Wasser bleibt die Flüssigkeit opalisirend. Bei weiterer Verdünnung verschwindet die Opalescenz mehr und

1) Durch Pharm. Centralh. 1894, 555. 2) Handelsber. von Gehe & Co. 1894, April. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, Nov.

mehr und ist bei 1:64 nicht mehr sichtbar. Mit schwacher HCl verdünnt, bleibt der Magensaft in jedem Verhältniss klar. Beim Neutralisiren mit Alkali entsteht ein flockiger Niederschlag, der aber beim geringsten Ueberschuss wieder verschwindet. Bei 10 bis 11 ° C. fängt er an sich zu trüben und setzt einen körnigen, amorphen Niederschlag ab, den Verf. für das reine Pepsinferment hält. Das specifische Gewicht des Magensaftes war durchschnittliche 1,00478, der Trockenrückstand 0,478 %, der Säuregehalt 0,544 % HCl. Der Gehalt an Pepsin wurde im Gegensatz zu den früheren Angaben, die infolge der Unreinheit des untersuchten Magensaftes sehr hohe Zahlen (Harley fand 2 %) gegeben hatten, nur gegen 0,15 % gefunden. Die verdauende Kraft wurde nach der Methode von Mett (am coagulirten Eiweiss in Glassröhrchen) zu 7,4 mm ermittelt. Bei Verdünnung mit Wasser wurde die interessante Thatsache constatirt, dass die verdauende Kraft des Magensaftes nicht am höchsten war bei seiner gewöhnlichen Acidität (0,5—0,6 % HCl), sondern bei 0,2 %. Es scheint daher, als ob die Natur desshalb den Magensaft so concentrirt producirt, um bei Verdünnung mit Speisen und Getränken einen Säuregrad zu liefern, der für die Thätigkeit des Pepsinferments am geeignetsten ist. Bei einem Optimum von 0,2 % HCl in der Verdauungsflüssigkeit liegen die Grenzen der Pepsinwirkung zwischen 0,016 und 2,0 % Säuregehalt. Nimmt man an, dass das durch Fällung mit absolutem Alkohol (1:9) aus dem Magensaft erhaltene Pepsin in der That das reine Ferment darstellt, so erhält man bei Verdünnung mit 0,3 % HCl noch eine Wirkung bei 0,00004 % Pepsingehalt. — Die vergleichende Untersuchung der verdauenden Kraft dieses reinen Magensaftes und der der käuflichen Pepsine verschiedenen Ursprunges ergab für die letzteren einen sehr geringen Werth. 1,0 g der trocknen Pepsinpräparate entsprechen nach Konowalow:

			Magensaft
bei Peps.		Russicum	6,0 cc
-	-	hydrochlor. solub. Merck	5,5 -
-	-	conc. Langenbeck	5,0 -
-	-	granulat. Witte	4,0 -
-	-	Germanic. plane solub. Witte	3,0 -
-	-	Germanic. pur. Lomatsch	3,0 -
-	-	Britannic. Ferris	3,0 -

Alle anderen untersuchten Pepsinsorten hatten einen noch niedrigeren Verdauungswerth. Aus der vergleichenden Untersuchung der Verdauungskraft wurde ferner für die käuflichen Pepsinpräparate der Gehalt an Pepsinferment berechnet und dabei folgende Werthe erhalten. Es enthält nach Konowalow:

		Pepsinferment
Peps.	Russicum	0,9 %
-	hydrochlor. solub. Merck	0,82 -
-	conc. Langenbeck, Jensen	0,75 -
-	granulatum Witte	0,60 -
-	German. plane solub. Witte	0,45 -

Peps. Germ. pur. Lomatsch, Merck	. .	0,45 -
- Britannic. Ferris	. . . . . .	0,45 -
- Gallicum neutr. Boudoult	. . .	0,30 -
- cum Amylo Merck	. . . . . .	0,24 -

Nach dieser Tabelle würde der Gehalt der gebräuchlichen Pepsinpräparate an Ferment sehr gering sein. Dagegen enthalten dieselben nach Konowalow sehr viel Eiweisskörper, die sich zum Theil im Zersetzungszustande befinden und die therapeutische Anwendung in genügender Quantität nicht wünschenswerth erscheinen lassen. Bei der hohen verdauenden Kraft des reflectorischen Magensaftes, der Reinheit seines Geschmackes, seiner Haltbarkeit ist K. der Meinung, dass dem auf angegebenem Wege gewonnenen thierischen Magensafte als Arzneimittel eine grosse Zukunft bevorstehe.

Durch Scheinfütterung erzielte Frau E. E. Schoumow-Simanowsky[1]) bei Hunden eine ausgiebige Absonderung von *reinem Magensaft,* welcher aus einer künstlich angelegten Magenfistel genommen wurde. Der Saft hatte ein spec. Gew. von 1,003 bis 1,005 g, dreht links, invertirt Rohrzucker, hat keine Wirkung auf Stärke, giebt keine Violettfärbung mit Brom, enthält weder Leucin noch Tyrosin, dagegen Salzsäure und giebt stets mit Salpetersäure die Xanthoproteïnreaction. Die verdauende Kraft des Saftes, nach Mette gemessen, schwankte zwischen $5^1/_2$—$7^1/_2$ mm in zehn Stunden bei 36°. Bei niedriger Temperatur trübt sich der Saft durch Ausscheidung von Pepsin, bei 58—60° gerinnt er, mit absol. Alkohol giebt er einen Eiweissniederschlag; bei längerem Stehen verliert er sein Verdauungsvermögen und seine Coagulationsfähigkeit. Das *Pepsin* kann erhalten werden durch Abdunstenlassen des Saftes im Vacuum, ferner durch Sättigen des Saftes mit neutralen Salzen (Ammoniumsulfat), endlich durch Abkühlen des Saftes bei 0°; das reinste Präparat lieferte das letztgenannte Verfahren. Der so gewonnene Niederschlag löst sich leicht in Wasser mit saurer Reaction, verdaut Eiweiss und reagirt auf alle Eiweissreagentien. Es enthält in seinem Molekül Chlor und besitzt folgende Zusammensetzung: Kohlenstoff 50,73 %, Wasserstoff 7,23 %, Chlor 1,17 %, Schwefel 0,98 %. Der durch Ammoniumsulfat gefällte Körper setzte sich zusammen aus: Kohlenstoff 50,37 %, Wasserstoff 6,88 %, Chlor 0,89 %, Schwefel 1,35 % und Stickstoff 14,55 %. Das Pepsin bleibt nicht lange im Magensafte ohne eine Umwandelung zu erleiden. Weder der in der Kälte gewonnene Niederschlag noch der frische Magensaft geben die Biuretreaction, letztere tritt aber nach mehrstündigem Stehen ein. Die verdauende Kraft und die Niederschlagsmenge in der Kälte vermindern sich in dem Maasse, als die Biuretreaction stärker wird. Ungeachtet dieser Verminderung der Verdauungsfähigkeit behält der Magensaft von Hunden noch circa 10 Monate hindurch die Kraft zu verdauen und fault nicht dank seinem Säuregehalte.

1) Arch. f. exp. Path. u. Pharmakol. XXXIII, 4 und 5.

Ueber den *Einfluss der Halogensäuren auf die Pepsin-Verdauung* hat E. Hübner[1]) in der Erwägung, dass die Jod- und Bromsalze zu den am meisten angewendeten Mitteln unseres Arzneischatzes gehören, Untersuchungen angestellt und der Vollständigkeit halber auch die Fluorwasserstoffsäure in den Kreis der Beobachtungen gezogen. Das beste Ergebniss zeigte die letztgenannte Säure, die in einer Verdünnung von 4:1000 0,2734 g Pepton in 10 cc Lösung ergab. Dann folgte Salzsäure bei 6:1000 mit 0,245 g Pepton: schwächer wirkt die Bromwasserstoffsäure, am schwächsten die Jodwasserstoffsäure.

Die *Frage, welche Bestandtheile des Weines die Pepsinverdauung hemmen*, beantwortet Hermann Peters[2]) in folgender Weise: 1. Alkohol hemmt die Pepsinverdauung. 2. Das Kaliumbitartrat des Weines und andere Salze organischer Säuren binden die zur Pepsinverdauung erforderlichen Mengen freier Salzsäure. 3. Die Gegenwart von Weinsäure stört die Pepsinverdauung nicht; die Weinsäure kann indessen die zu dieser erforderliche Salzsäure nicht vertreten. — Danach dürfte es sich nicht empfehlen, Pepsin in Mischungen mit Alkohol oder mit Salzen organischer Säuren zu verabreichen. Weiter folgert Peters, dass es auch nicht angezeigt sei, bei Krankheiten, bei denen der Magensaft Mangel an Salzsäure zeigt, Wein zu verordnen.

Anhang.

Antidiphtherin Klebs. Den im Jahresber. 1893, 573 gemachten Mittheilungen ist das Folgende noch nachzutragen: Das Antidiphtherin hält sich bei sorgfältiger Behandlung (Entnahme von Flüssigkeit nur durch Abgiessen, alsbaldiges Verschliessen der Flasche, Aufbewahren an kühlem, möglichst staubfreiem Orte) mindestens ein halbes Jahr unverändert und wirksam. Das Antidiphtherin einfacher Concentration (entsprechend der zweifachen Concentration der ursprünglichen Culturflüssigkeit) dient zur Behandlung zarterer Organe, namentlich der Lungen; Antidiphtherin doppelter Concentration (entsprechend der vierfachen Concentration der ursprünglichen Culturflüssigkeit) soll auf die diphtheritisch erkrankten Rachenorgane und die Kehlkopfschleimhaut aufgepinselt werden. Es scheint nach Klebs beim Antidiphtherin eine Maximaldosis, über welche nicht hinausgegangen werden darf, nicht zu geben; das Mittel ist auch bei subcutaner Anwendung gänzlich unschädlich[3]).

Ueber das Klebs'sche Antidiphtherin weichen die Meinungen sehr von einander ab. O. Vulpius[4]) hatte damit in der Heidelberger Klinik Resultate erzielt, welche gar keine Verminderung der Sterblichkeitsziffer bedeuten, während Klebs[5]) dieses Resultat lediglich Mängeln in der Anwendungsweise zuschreibt.

Verfahren zur Abscheidung einer als „Antiphthisin" bezeichneten Substanz. D. R.-P. 73988 für Edwin Klebs in Karlsruhe.

1) Fortschr. der Med. 1894, Bd. 12, No. 5. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 258. 3) Ber. v. E. Merck 1894, Jan. 4) Deutsche Med. Wochenschr. 1894. No. 6. 5) Ebenda No. 18.

Die Tuberkelculturflüssigkeit wird ohne vorheriges Erhitzen nach Zusatz von 0,5 % Kresol durch Filtriren von den Bacillen befreit, die Flüssigkeit dann mit überschüssigem Natriumwismuthjodid versetzt, aus dem Filtrat von dem gebildeten Niederschlag zunächst durch Zusatz von Natronlauge der Ueberschuss des Wismuths entfernt und aus der sich ergebenden Flüssigkeit das Antiphthisin durch Zusatz von Alkohol ausgefällt.

Antirabisches Serum von hochgradiger immunisirender Kraft haben G. Tizzoni und G. Cattani[1]) dargestellt, indem sie sich grösserer Thiere als der bisher verwendeten kleinen bedienten. Dieses Serum ist absolut unschädlich und kann keine Infection herbeiführen, es soll noch wirksam sein, wenn sich schon die ersten Zeichen der Hundswuth eingestellt haben, und die Wirkung soll fast augenblicklich eintreten. Das antirabische Serum soll also mehrere Vorzüge vor Pasteur's Mittel besitzen.

Ueber *salzartige Verbindungen des Caseïns und ihre Verwendung zu therapeutischen und diätetischen Zwecken* berichtete Röhmann[2]). Das Caseïn vereinigt sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen und zwar lassen sich solche darstellen, welche für Phenolphtaleïn sauer und solche, die für Phenolphthaleïn neutral sind. Von diesen ist die für Phenolphthaleïn saure Verbindung des Caseïns mit Natrium nach den bisher angestellten Stoffwechselversuchen am Hunde, sowie vorläufigen Versuchen am Menschen, wie es scheint, geeignet zum Ersatz von Pepton zu dienen. Durch Mengen des für Phenolphthaleïn sauren Calciumsalzes mit Milchzucker und Salzen lässt sich ein trocknes Pulver herstellen, welches mit Wasser im Wasserbade erwärmt alle Eigenschaften einer fettfreien Milch besitzt. Das lösliche Silbersalz des Caseïns unterscheidet sich von anderen Silbersalzen, im Besonderen dem Silbernitrat, dadurch, dass es sich mit Eiweiss mischen lässt, ohne einen Niederschlag zu geben; dass ferner das Silber aus ihm durch Chloride, Schwefelalkalien etc. nicht abgeschieden wird, dass es aber nur wenig schwächer antibacteriell wirkt als das Silbernitrat.

Jodcaseïn, ein neues von Röhmann dargestelltes antiseptisches Präparat, ist ein gelbliches Pulver, dem ein geringer Jodgeruch anhaftet, welchen man jedoch durch Verbesserung der Darstellungsmethode in Zukunft vermeiden zu können hofft[3]).

Zur *Darstellung des Choleraantitoxins* aus dem Blutserum gegen Cholera immunisirter Hunde verfuhren A. Pawlowsky und L. Buchstab[4]) in folgender Weise: 1. Die Eiweissstoffe wurden aus dem Blutserum zunächst durch Ammoniumsulfat gefällt, der Niederschlag mehrere Tage dialysirt, im Exsiccator getrocknet und dann das Gemisch von Globulinen, Albuminen und anderen Stoffen des Blutserums in physiologischer Kochsalzlösung gelöst. Die

1) Durch Pharm. Centralh. 1894, 262. 2) Tagbl. d. Naturf.-Vers. 1894, 372. 3) Pharm. Centralh. 1894, 262. 4) Hygien. Rundsch. durch Pharm. Centralh. 1894, 167.

schützende Substanz des Choleraantitoxins geht durch die Membrane des Dialysators hindurch, weshalb die durch Ammoniumsulfat gefällten Stoffe ohne Anwendung der Dialyse viel mehr schützende Eigenschaften haben als nach der Dialysirung. Die Antitoxinlösung wird mittels 1 % Borsäure und Kampher vor Zersetzung geschützt. — 2. Oder das Blutserum wird mit absolutem Alkohol gefällt, der auf einem Filter gesammelte Niederschlag mit absolutem Alkohol gewaschen und dann zwischen sterilisirtem Filtrirpapier getrocknet. Dann wurde der Niederschlag 24 Stunden bei 36° mit Wasser zusammengebracht (Kampher als Conservirungsmittel), wobei sich ein kleiner Theil des Niederschlages löste; die Lösung wurde filtrirt, das Antitoxin mit gleichen Theilen Alkohol und Aether niedergeschlagen, der Niederschlag in Wasser gelöst und diese Reinigung noch einmal wiederholt. Die Wirksamkeit dieses so erhaltenen Antitoxins wurde durch Thierversuche festgestellt.

Diphtherie-Heilserum. Aus der umfangreichen Litteratur über Diphtherie-Heilsera können an dieser Stelle nur folgende Mittheilungen bezw. Abhandlungen Erwähnung finden:

Allgemeine Bemerkungen über antitoxisch wirkende Mittel; von Behring[1]).

Ueber die *Wirkungsweise des Berhing'schen Heilserums* berichtete Buchner[2]).

Antitoxisch wirkende Desinfectionsmittel; von Behring[3]).

Ueber *Gewinnung und Verwendung des Diphtherieheilserums;* von P. Ehrlich, H. Kossel und A. Wassermann[4]).

Ueber *Diphtherie und Heilserum;* Vortrag von Hansemann[5]).

Heilserumstudien; von E. Bombelon[6]).

Ueber *Antidote und Antitoxin bezw. Gegengifte und Diphtherieheilserum;* von Harnack[7]).

Ueber die *Darstellung des Diphtherie-Heilserums* nach E. Roux[8]).

Ueber die *Darstellung des Diphtherieheilserums nach Behring* in den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst berichtet ausführlich Eiermann[9]).

Ueber die *Darstellung des Diphtherie-Antitoxins-Schering* nach Berichten der Chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering sowie von H. Aronson[10]).

Ueber *Diphtherie-Heilserum, dessen Darstellung, Eigenschaften, Anwendung und Wirkung* referirte Helbig[11]).

---

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1894, No. 2; Apoth. Ztg. 1894, 212. 2) Berl. Klin. Wochenschr. 1894, No. 4; Apoth. Ztg. 1894, 114. 3) Deutsch. Med. Wochenschr. 1894, No. 8; Pharm. Ztg. 1894, 155. 4) Deutsch. Med. Wochenschr. 1894, No. 16; Apoth. Ztg. 1894, 313 und 813. 5) Referat in Pharm. Ztg. 1894, 832. 6) Pharm. Ztg. 1894, 873. 7) Referat in Pharm. Ztg. 1894. 874. 8) Les Nouv. Remèdes 1894, No 19; Pharm. Ztg. 1894, 726. 9) Münch. Med. Wochenschr. 1894 No. 51; Pharm. Ztg. 1894, 881; 10) Pharm. Centralh. 1894, 194, 449 und 476; Apoth. Ztg. 1894, 240; Pharm. Ztg. 1894, 214 und 343. 11) Pharm. Centralh. 1894, 731.

Ueber die *Behandlung der Diphtherie mit Antitoxinen, die ohne Vermittelung des thierischen Organismus mittels Elektrolyse darstellbar sind,* berichtete G. A. Smirnow[1]).

Ueber das *Antitoxin des Bakteriengiftes;* von Centanni und Bueschettini[2]).

Weitere Mittheilungen über Diphtherie-Heilsera s. Pharm. Ztg. 1894. 229, 611, 690, 765, 858, 897.

Ueber die *Zusammensetzung von Dr. Hommel's Haematogen,* welches auch als Haemoglobinum depurat. sterilisat. liquidum bezeichnet wird, berichtet G. Kottmeyer[3]). Nach der vorgenommenen Analyse sind in einer Originalflasche von 225 cc Inhalt 0,12—0,15 Eisen bezw. rund 35,0 Haemoglobin, 60,0 Glycerin, 9,6 Weingeist und 150,0 Wasser nebst geringen Spuren aromatischer Bestandtheile enthalten.

Rhinosklerin. A. Pawlowsky[4]) hat zur Behandlung des Rhinoskleroms einen wässerig-alkoholischen Glycerinauszug der das Rhinosklerom bedingenden Fritsche'schen Bacillen mit Erfolg benutzt. Die genannte Flüssigkeit nennt Verfasser nach der Herkunft Rhinosklerin.

Tetanusantitoxin, von G. Tizzoni und G. Cattani[5]) aus dem Blute von Pferden und Hunden gewonnen, wird von E. Merck in Darmstadt in den Handel gebracht. Das Tetanusantitoxin stellt ein vollkommen aseptisches, antitetanisch wirkendes Serum in eingetrocknetem Zustande vor, das vor Feuchtigkeit geschützt ohne Zersetzung zu erleiden aufbewahrt werden kann; dementsprechend soll das das Antitoxin enthaltende Fläschchen erst dann geöffnet werden, wenn die Injectionsflüssigkeit bereitet wird. Zum Auflösen des Antitoxins dient abgekochtes und wieder abgekühltes destillirtes Wasser; 1 Th. des Antitoxins ist in 10 Th. Wasser zu lösen. Die Instrumente (Pravaz'sche Spritze) etc. sind natürlich vor dem Gebrauch durch Hitze (Kochen, Erwärmen in der Spiritusflamme), aber nicht mittels chemischer Desinfectionsmittel aseptisch zu machen und erst nach völliger Abkühlung zu verwenden. Chemische Desinfectionsmittel könnten das Antitoxin verändern, und Hitze bewirkt natürlich nach der Natur des Antitoxins selbstverständlich Gerinnung.

Tetanus-Toxalbumin haben Brieger und Cohn[6]) darzustellen versucht. Die Züchtung der Bacillen erfolgte in einer Nährbouillon, welcher alte Typhusculturen zugesetzt waren, ferner auf einem Nährboden aus faulendem Fleisch; auch eine gewöhnliche Kalbfleischbouillon lieferte ein Gift von grosser Wirksamkeit. Nachdem die Tetanusbouillon durch ein Filter aus hart gebranntem Thon filtrirt war, wurde das Gift zunächst mittels Ammoniumsulfat

---

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1894 No. 30; Apoth. Ztg. 1894, 627.
2) Deutsch. Med. Wochenschr. 1894 No. 12; Apoth. Ztg. 1894, 277.
3) Pharm. Post 1894, 44. 4) Deutsch. Med. Ztg. 1894, 612.
5) Durch Pharm. Centralh. 1894, 277.
6) Deutsche Med.-Ztg. durch Pharm. Centralh. 1894, 419.

ausgeschieden. Durch Trocknen des Niederschlags wurde nun ein Gift gewonnen, von welchem 0,0000001 g eine Maus von 15 g Gewicht in typischer Weise an Tetanus zu Grunde gehen liess. Dieser Giftstoff enthielt aber noch Eiweiss, Pepton, Amidosäuren, Ammoniumsulfat etc. beigemengt, weshalb Brieger und Cohn eine weitere Reinigung versuchten. Durch sehr vorsichtige Verwendung von basischem Bleiacetat und durch Dialyse gewannen sie zuletzt ein schneeweisses, in Wasser lösliches Pulver, dessen Giftigkeit von dem des Rohgiftes nicht sehr verschieden war, das aber chemisch nicht mehr als Eiweissstoff charakterisirt werden kann; die Haltbarkeit dieses Stoffes ist gering. Die krankmachende Dose für einen Menschen von 70 kg Körpergewicht dürfte 0,00004 g, die tödtliche 0,00023 g betragen.

Darstellung von Lösungen, welche Stoffwechselproducte und Bestandtheile pathogener Spaltpilze in ausschliesslicher Mischung mit Nicht-Proteïnstoffen enthalten. D. R.-P. 77229 für Farbw. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Tuberkelbacillen werden auf völlig proteïnfreien Nährböden cultivirt, die Asparagin oder andere Amidosäuren, sowie als Aschenbestandtheile veraschtes Fleischextract enthalten. Hierdurch wird es ermöglicht, die medicinisch wirksamen Stoffwechselproducte oder Bestandtheile der Bacillen, das Tuberkulin im engeren Sinne, von den bekannten Körpern abzuscheiden.

Typhusheilserum. Nach einer Mittheilung von Pfeiffer [1]) ist die Heilserumtherapie auch bei Typhus experimentell inaugurirt. Derselbe fand im Serum von vorbehandelten Thieren und im Blute von Typhusreconvalescenten specifische Antikörper des Typhus, welche sich bei richtig geleiteter Immunisirung in sehr starker Concentration im Blute anhäufen lassen sollen.

Liquides organiques nach Brown-Séquard. Zu dem schon bekannteren Hodensaft (Testikelsaft) Brown-Séquard's, der desshalb auch Séquardin genannt worden ist, und dem Saft der grauen Hirnsubstanz (Cerebrin von Constantin Paul), zeigt eine Pariser Firma (Laboratorium physiologischer Producte) noch mehrere Präparate ähnlicher Art an:

Testikelsaft bei allgemeiner Körperschwäche, Tabes, Phthisis, Hemiplegie (hauptsächlich embolischer Art), Aphasie, sexuelle Impotenz, geistige Schwäche, Cachexie, Reconvalescenz etc.

Saft der grauen Hirnsubstanz (Cerebrin), bei Schwächezuständen aus allgemeiner Anaemie oder localer Seitens des Central-Nervensystems, Neurasthenie etc.

Schilddrüsensaft (bei Myxödem, Morbus Basedowii, bei Folgezuständen nach Exstirpation der Thyreoïdea).

Nierensaft (Dieulafoy's Nephrin) bei Uraemie etc.

Nebennierensaft (Huchard's Addison'sche Injectionen) bei der Bronce-Krankheit Addison's.

Pankreassaft bei Diabetes mellitus.

Saft der Lymphdrüsen, der Milz und des Knochenmarkes, bei Leukämie.

---

1) Wiener Medic. Presse 1894, No. 49.

Milz- und Knochenmarksaft bei Anaemie.
Muskelsaft bei Muskelschwäche, welche nicht auf nervöser Affection beruht.

Diesen Präparaten wären der Vollzähligkeit halber noch folgende ähnlich geartete anzuschliessen: Kardin und Nucleïn; in neuester Zeit sind hinzugekommen Hepatin (aus der Leber), Muskulin (aus den Muskeln), Nervin (aus den Nerven), welche im Allgemeinen gegen Krankheiten derjenigen Organe dienen sollen, aus welchen sie hergestellt sind [1]).

Ueber die *chemische Natur der Nucleïnstoffe* hat A. Kossel [2]) Untersuchungen angestellt.

Die von H. Mourek [3]) zu subcutanen Injectionen gegen Lupus verwendete *Nucleïnlösung* war nach Med.-chir. Rundsch. in folgender Weise hergestellt worden. 2,5 g reines Nucleïn wurden unter langsamem tropfenweisen Zusatz von 5 %iger Natronlauge unter stetigem Verreiben gelöst; hierauf wurden 2,5 g Carbolsäure zugesetzt, mit Wasser auf 500 g verdünnt und filtrirt. 1 cc der Lösung enthält 0,005 g Nucleïn.

Orchidin von A. W. Poehl [4]) soll gegenüber dem sterilisirten wässerigen Auszuge aus Testikeln, dem Brownséquardin, Vorzüge besitzen, indem es frei von Eiweissstoffen ist, aber die Gesammtmenge von Leucomaïnen darbietet. Die Testikel werden mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser im Percolator erschöpft, die Eiweissstoffe nach der combinirten Methode von Schmidt-Mühlheim und Armand Gauthier beseitigt und die Leucomaïne als phosphorwolframsaure Salze gefällt. Nach dem Zersetzen der letzteren durch Baryt werden die auf diese Weise dargestellten Leucomaïne in Doppelsalze mit Chlornatrium übergeführt, in Wasser gelöst und sterilisirt. Das Präparat ist unbeständig und wird am zweckmässigsten in 3 %iger wässeriger Lösung in Glasröhrchen eingeschmolzen aufbewahrt. Zu subcutanen Injectionen angewendet, hat es sich als unschädlich erwiesen.

Schilddrüsensaft. Das Myxödem, eine durch pathologische Veränderungen oder durch das gänzliche Fehlen der Schilddrüsen, z. B. nach Kropfoperationen, verursachte Krankheit, welche sich in der Hauptsache durch übermässige Aufgedunsenheit des ganzen Körpers und Rückgang der geistigen Fähigkeiten bemerkbar macht, bekämpft man neuerdings dadurch, dass man den Mangel an natürlichem Drüsensaft durch Darreichung von thierischen Schilddrüsen oder aus diesen hergestellten Präparaten zu ersetzen sucht. Man giebt sowohl die gereinigten Drüsen von Schafen, Kälbern oder Kühen in frischem, rohem Zustande mit etwas Salz auf Brod oder in Form von Fleischbrühen, als auch das aus denselben dargestellte Extract in flüssiger und trockner Form. Die neueste Zubereitung dürfte das aus den Drüsen isolirte wirksame Princip,

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 96 u. 447. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1894. Pharm. Ztg. 1894, 859; Apoth. Ztg. 1894, 944. 3) durch Pharm. Centralh. 1894, 465. 4) Chem. Ztg. 1894, Rep. 31.

das Thyreoïdin, sein. — Wo das rohe Präparat nicht gern genommen wird, reicht man dasselbe in Pasteten mit etwas Wein, und zwar wechseln die angewendeten Mengen zwischen $^1/_4$—2 Drüsen pro Tag, wozu allerdings bemerkt werden muss, dass es in vielen Fällen genügt, wenn derartige Dosen nur alle 8 Tage genommen werden, während bei manchem Patienten kleinere Mengen täglich in Anwendung gebracht wurden. Zur Application von subcutanen Injectionen dient das flüssige Schilddrüsenextract, doch wird dasselbe weniger gern injicirt, da Nebenwirkungen bei dieser Art der Darreichung besonders heftig beobachtet wurden. George bereitet ein derartiges Extract durch Verreiben der Drüsen eines frisch geschlachteten Schafes mit Glycerin und Zusatz von 0,5 % Carbolwasser, und zwar nimmt er auf 4 g Glycerin 1,44 g Drüsen, welche vorher von Gefässen, Muskeln u. s. w. befreit wurden. Nach viertägigem Stehen, wobei gelegentlich umgerührt wurde, ist das Extract brauchbar, muss aber vor der Anwendung filtrirt werden. Die Anfangsdosis sind 5 Tropfen zweimal täglich, die Maximaldosis 15 Tropfen dreimal täglich. — Ein trocknes Schilddrüsenextract, welches den Vortheil leichterer Dosirung und längerer Haltbarkeit bietet, lässt sich nach E. White folgendermaassen darstellen: Die dem Schafe frisch entnommenen Drüsen werden zunächst mit einer aus gleichen Theilen Wasser und Glycerin bestehenden Mischung behandelt, die Flüssigkeit filtrirt und mit Phosphorsäure angesäuert. Dann versetzt man das flüssige Extract mit Aetzkalk, bis eine alkalische Reaction eintritt. Man filtrirt so schnell wie möglich, wäscht den auf dem Filter gesammelten Niederschlag aus und trocknet ihn ohne jede Erwärmung über Schwefelsäure. Das hierdurch erzielte Pulver soll mit sehr gutem Erfolge bei Myxödem angewendet worden sein. Die einzelne Dosis = 0,2 g entspricht ungefähr dem achten Theile einer Drüse. — Am sichersten von allen bisher geprüften Präparaten dürfte das von Vermehren dargestellte *Thyreoidin* wirken, ein dem vorgenannten ähnliches trocknes Extract, in welchem das wirksame Princip in haltbarer Form concentrirt zu sein scheint. Die Drüsen wurden sorgfältig von Fett und Bindegewebe gereinigt, fein zerhackt und in einem Mörser zu einer breiigen Masse zerrieben. Nach Zusatz der doppelten Menge von Glycerin lässt man die Masse 24 Stunden lang stehen und filtrirt dann mehrere Male durch hydrophile Baumwolle. Das Filtrat ist eine nicht ganz klare, röthliche Flüssigkeit, die unter dem Mikroskop eine Beimischung von einzelnen cellulären Elementen zeigt, sowie einige kleine, stark lichtbrechende Körper, welche im Aussehen den in den Drüsen wahrzunehmenden gleichen. Durch Zusatz von absolutem Alkohol wird ein dichter, graugelber Bodensatz gefällt, der nach einer Filtration in das Vacuum mittels weiteren Zusatzes von Alkohol ausgewaschen wird. Bei gelinder Wärme (nicht über 30°) wird der erhaltene Niederschlag getrocknet und lässt sich dann mit einiger Schwierigkeit zu einem graubraunen Pulver zerstossen. Vermehren schlägt zu-

erst für dieses Product den Namen Thyreoidin vor. Das von Merck in den Handel gebrachte dürfte also wohl etwas Aehnliches sein. Dasselbe wird am besten in Pillenform verordnet und soll genau so prompt wirken wie frische Drüsen. Die Nebenwirkungen bleiben aber leider auch nicht aus, ein Beweis dafür, dass man es hier wohl mit einer concentrirten Form des im Allgemeinen wirksamen Stoffes der Schilddrüsen zu thun hat, nicht aber mit dem speciell gegen Myxödem wirksamen Princip [1]).

L. Nielssen [2]) hat ein mit dem Namen *Thyreoidin* belegtes *Glycerinextract der Schilddrüsen* angewendet, welches von Benzon [2]) auf folgendem Wege hergestellt worden ist. Die Schilddrüsen (Glandulae thyreoïdeae) des Kalbes werden so weit als möglich von Häuten und Fett befreit, dann fein geschnitten, in möglichst dünner Schicht auf flachen Schalen ausgebreitet und bei 40—50° getrocknet; das Trocknen dauert 14 Tage. Die getrockneten Drüsen werden zerrieben, hierauf mit Aether behandelt, um die in ihnen erhaltene, nicht geringe Menge Fett, welche das Präparat unhaltbar machen würde, zu entfernen und auch um den Stoff später fein pulvern zu können. Aus diesem Pulver werden mit Hülfe von Sirupus simplex Pillen bereitet, die wegen des Geruches mit Cacao überzogen werden. Eine Drüse (vom Kalbe) wiegt frisch 4—5 g; der Trockenrückstand beträgt nach der Entfettung mit Aether ungefähr 18,5 %. Eine halbe frische Drüse, welche bei Nielssen's Versuchen täglich gegeben wurde, entspricht danach ungefähr 0,4 g Glandulae thyreoïdeae siccatae.

Für die *Herstellung eines trockenen Schilddrüsenpräparates* giebt W. Sieck [3]) folgende empfehlenswerthere Vorschrift: Die frischen Schilddrüsen des Kalbes oder des Schafes werden sorgfältig von Fett und Häuten befreit, fein gehackt und mit Glycerin (auf 100 g 200 g Glycerin) bei gewöhnlicher Temperatur macerirt und zwar 24—26 Stunden. Dann presst man mit einer kleinen Handpresse aus und versetzt das Abfliessende mit so viel Alkohol, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Diesen Niederschlag giebt man auf ein Filter, welches sich in einem Trichter befindet, dessen Ausflussöffnung mit einem Gummischlauch versehen ist und durch eine Klemmschraube geschlossen werden kann. Nachdem man durch vorsichtiges Auswaschen mit Alkohol das Glycerin möglichst entfernt hat, verschliesst man den Schlauch, giesst noch wenig Alkohol und Aether auf den Niederschlag, giebt darauf das noch feuchte Präparat in eine Porcellanschale und fügt eine genau gewogene Menge Infusorienerde hinzu. Jetzt arbeitet man die Masse gut durch und lässt sie an der Luft stehen, damit der Aether und der Alkohol verdunstet. Im Trockenschrank trocknet man dann bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur völlig aus. Nach Abzug der Infusorienerde lässt sich leicht feststellen, wie viel Extract die angewendete Menge Schilddrüsen geben. Das so

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 459. 2) ebenda 238.
3) Pharm. Ztg. 1894, 423.

erhaltene Extract ist fast ganz geruchlos. Durch Zusatz von Pulv. Rad. Alth. und Succ. Liq. lassen sich trotz der Awesenheit der Infusorienerde leicht Pillen herstellen.

Thyreoidinum siccatum Merck wird aus den Schilddrüsen des Schafes bereitet, welche den frisch geschlachteten Thieren entnommen und, nachdem sie von Sachverständigen für gesund befunden worden sind, bei niederer Temperatur getrocknet und pulverisirt. Bei der Darstellung wird jeder bedeutendere Eingriff sorgsam vermieden und deshalb die ganze Drüse verwendet, weil man bisher noch nicht mit Sicherheit erforscht hat, welchem Bestandtheile der Drüse (Ferment, Globulin oder Albumose) die specifische Wirkung zukommt. Das Präparat stellt ein grobes, graugelbes Pulver von eigenthümlichem Geruche dar; 0,6 g des Pulvers entsprechen den wirksamen Bestandtheilen einer ganzen, frischen Schilddrüse mittlerer Grösse. Durch das Eintrocknen wird die Wirksamkeit des Mittels nicht beeinträchtigt und damit bereitete Pillen bleiben auch noch nach Monaten wirksam. Im Allgemeinen können Dosen von 0,1 bis 0,3 g pro die gegeben und diese allmählich auf das Doppelte gesteigert werden. Es empfiehlt sich, das Mittel in Pillen oder Pillenform zu verordnen [1]).

Sperminum-Poehl. Nach den Untersuchungen von A. Poehl [2]) ist das Spermin ein normaler Bestandtheil des Blutes, dasjenige Ferment, dessen Existenz Armand Gautier und Traube im menschlichen und thierischen Organismus vorausgesehen haben und welchem die Aufgabe zufällt, die Gewebsathmung zu vermitteln. Die Gewebsathmung besteht in der Oxydation der durch den Stoffwechsel sich in den Geweben bildenden Producte der regressiven Metamorphose (wie Leucomaïne, Fette, Kohlehydrate etc.); durch diese Oxydation werden erwähnte Producte entweder verbrannt oder in veränderter Form aus dem Körper eliminirt. Poehl hat nämlich nachgewiesen, dass das Spermin C_2H_5N in löslichem, activem Zustande auf katalytischem Wege die Oxydation fördert; wenn dagegen im Organismus das physiologische Spermin in die unlösliche und in Folge dessen inactive Form (als Sperminphosphat, Charcot-Leyden'sche Krystalle) übergeht, dann ist die Gewebsathmung herabgesetzt, die Leucomaïne häufen sich in den Geweben an, wodurch die mannigfaltigsten Erscheinungen der Autointoxicationen hervorgerufen werden. Die Autointoxicationen bilden einerseits das ätiologische Moment der verschiedenartigsten Constitutions- und Nervenkrankheiten und andererseits ein wichtiges prädisponirendes Moment zu vielen Infectionskrankheiten. Die künstliche Einführung des activen Spermins (Sperminum-Poehl) hebt in Fällen von Autointoxicationen die Energie der Intraorganoxydationen, wie Tarchanoff durch zahlreiche Versuche und Beobachtungen fest-

1) Geschäftsmittheilung von E. Merck; durch Pharm. Centralh. 1894, 401. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 477, 658.

gestellt hat. Eine schädliche Wirkung des Sperminum-Poehl ist weder bei Einführung per os, noch bei subcutaner Application beobachtet worden. Das Sperminum-Poehl stellt das wirksame Princip des Brown-Séquard'schen Mittels dar; es wird dargestellt im chemischen Laboratorium von A. Poehl in St. Petersburg und durch E. Merck in Darmstadt in den Handel gebracht, und in zweierlei Form angewendet: Sperminum Poehl pro injectione subcutanea, eine sterilisirte 2 %ige physiologische Lösung; Essentia Spermini Poehl, zum innerlichen Gebrauch, eine 4 %ige aromatisirte alkoholische Lösung des Sperminchlornatrium-Doppelsalzes.

III. Galenische Präparate.

Aceta.

Acetum Scillae. E. Dieterich [1]) hat festgestellt, dass der Feinheitsgrad der Meerzwiebel insofern von bedeutendem Einflusse ist, als der aus grob zerkleinerter Droge dargestellte Essig einen nicht unbedeutend niedrigeren Trockenrückstand aufweist.

Aquae.

Die Ursache des von ihm beobachteten *Ammoniakgehalts im destillirten Wasser* hat van der Marck [2]) näher untersucht und dabei eine Sarcina, einen Coccus und zwei Bacillusarten gefunden, von denen er eine Art dieser Mikroorganismen, als den Ammoniakgehalt des Wassers verursachend, für verdächtig ansah, weil das frisch bereitete Destillat einen Ammoniakgehalt nicht zeigte. Er charakterisirte einen der beiden Bacillen in der That als den Urheber des Ammoniakgehaltes und nannte ihn, da er in den einschlägigen Werken von Eisenberg und Lustig nicht aufgeführt ist, Bacillus ammoniacogenes. Sehr beachtenswerth ist der Umstand, dass der Bacillus gegen das Tageslicht sehr empfindlich ist, so dass das beste Mittel, destillirtes Wasser vor dem Einflusse desselben zu bewahren, darin besteht, dasselbe in farblosem Glase bei Zutritt des Sonnenlichtes aufzubewahren.

Pilzvegetation in älteren spirituösen destillirten Wässern. Nach den Arbeiten von Pasteur nehmen Schimmelpilze den Charakter eines Ferments an, wenn sie ohne oder nur mit kleinen Mengen Luft leben müssen. Und so lässt sich auch das Vorhandensein dieser Hefepilze in den spirituösen destillirten Wässern erklären. H. Barnouvin [3]) fand im Pfefferminzwasser Pilze mit einem gelben Farbstoff, der weder durch Schwefelsäure und Salzsäure, noch durch Alkalien verändert wurde und dem Micrococcus luteus Cohn entsprach; ein anderes Pfefferminzwasser enthielt den Micrococcus aurantiacus Cohn mit löslichem Farbstoff. Lindenblüthen-

---

1) Helfenb. Annal. 1893. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894, Sept. 3) Répert. de Pharm. 1894, 529.

wasser nimmt durch Bakterien eine rosenrothe Färbung in Folge der Gegenwart von Micrococcus prodigiosus Cohn an. Ebenso beobachtete Verfasser im Lindenblüthenwasser Algencolonien von Microhaloa firma und Palmella firma, im Maticowasser solche von Protococcus Chlamidomonas.

Aqua Chlori. In Erwägung des rapiden Zurückgehens des Chlorgehalts — ein Chlorwasser von 0,6 % hatte trotz durchaus sachgemässer Aufbewahrung im Keller nach 14 Tagen nur noch 0,4 % Chlor — hält es W. Kinzel[1]) für vortheilhaft, Röhrchen mit 5 oder 10 g flüssigem Chlor zur Bereitung von 1 bis 2 kg Chlorwasser vorräthig zu halten. Nebenbei bemerkt, geht auch der Gehalt der *Jodtinctur* an freiem Jod ausserordentlich rasch zurück, während wässerige, Jodkalium enthaltende Jodlösungen wochenlang beständig sind.

Bacilli. Bougies.

Zur *Bereitung von Jodoformstäbchen* empfiehlt A. Haars[2]) einen sehr einfachen und gut functionirenden Apparat, welcher aus einer Hülse aus hartem Holze mit Stempel, einer Zinnverschraubung, wie sie zu Touristenflaschen gebräuchlich, und verschiedenen kleinen Einsätzen von Holz für die verschiedenen Stärken der Stäbchen besteht.

Als *Grundlage für Bougies* empfiehlt Pritzker[3]) folgende Mischung: 4 Th. Cacaobutter werden durch Zerreiben im Mörser mit 2 Th. Gummipulver gemischt, darauf mit einem Gemisch von 1 Th. Glycerin und 2 Th. Wasser versetzt. Dann setzt man die verordneten Arzneistoffe, nöthigenfalls noch etwas Cacaobutter zu und formt die Bougies.

Elixire.

Elixir e Succo Liquiritiae. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches brachte für den vorletzten Absatz folgende Fassung in Vorschlag:

Nach längerem Stehen bei einer Wärme von etwa 20° wird die Flüssigkeit unter möglichster Vermeidung von Ammoniakverlust filtrirt.

Begründung: Die allseitig für erforderlich erachtete Filtration geht — die Verwendung eines guten Succus Liquiritiae depuratus vorausgesetzt — genügend schnell von statten, wenn ein vollkommenes Absetzenlassen vorausgegangen ist. Natürlich darf dieses nie an einem kalten Orte stattfinden. Es erschien daher zweckmässig, die Dauer des Absetzenlassens nicht mehr vorzuschreiben, dagegen eine Temperatur anzugeben, bei der dieses stattzufinden hat. Der Vorschlag, statt des gereinigten Süssholzsaftes ein aus der Wurzel bereitetes Extract zu verwenden, hat eine Majorität nicht erhalten.

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 56. 2) Apoth. Ztg. 1894, 332 (Abbildg.).
3) Monatsh. d. N.-Y. Deutschen Apoth.-Ver.; durch Pharm. Centralh. 1894, 680. 4) Apoth. Ztg. 1894, 176.

Emplastra.

Zum *Ausrollen von Pflastern,* welche vegetabilische Substanzen enthalten, sowie für Seifenpflaster wird Leinöl empfohlen. Der geringe bald trocknende Ueberzug schadet dem Aussehen in keiner Weise. Solche Pflaster mit Wasser auszurollen und die fertigen Stangen zur Verhütung des Schimmelns durch eine Spiritusflamme zu ziehen, wird widerrathen [1]).

Nach einem Referat in der Pharm. Rundschau [2]) soll man *Pflastern, welche beim Aufbewahren spröde werden,* einen geringen Zusatz einer Lösung von 1 Th. Kautschuk und 2 Th. Wollfett in Chloroform machen. Man soll die dickflüssige Lösung der halberkalteten Pflastermasse zusetzen und es ist bei späterem Umschmelzen des Pflasters (zum Ausrollen oder Streichen) nur darauf Bedacht zu nehmen, dass die Erhitzung keine zu grosse sei, damit der Kautschuk sich nicht in Klümpchen ausscheidet. Solche Pflaster dürfen desshalb nur im Wasserbade umgeschmolzen werden.

Emplastrum adhaesivum. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches brachte folgende Fassung in Vorschlag:

Hundert Theile Bleipflaster	100
werden „geschmolzen und bis zur völligen Verdampfung des Wassers gekocht, alsdann nach dem Abkühlen auf 80—60°“	
Zehn Theile „gelbes“ Wachs	10
„hinzugeschmolzen“; dann wird eine geschmolzene Mischung aus	
Zehn Theilen Dammarharz	10
Zehn Theilen Colophonium	10
und	
Einem Theile Terpentin	1
hinzugefügt.	

Heftpflaster sei bräunlichgelb und klebe stark.

Begründung: Ein brauchbares Heftpflaster wird nur dann erzielt, wenn das dazu verwendete Bleipflaster vollständig oder nahezu vollständig entwässert ist. Dies kann im pharmaceutischen Laboratorium nur durch Kochen über freiem Feuer erreicht werden. Es gelingt nicht, das Bleipflaster im Dampfbade so weit zu entwässern, wie es zur Herstellung eines guten Heftpflasters nöthig ist. Es ist daher die Methode der vorigen Pharmakopöe in Vorschlag gebracht worden. Vgl. auch Empl. Lithargyri.

Galvanisches Heftpflaster von Schults in Wichita ist eine angeblich patentirte Vorrichtung, mit deren Hülfe die Leitung eines elektrischen Stromes durch den menschlichen Körper mittels zweier in Heftpflaster eingebetteten galvanischen Elemente und den zu beiden Seiten des zu behandelnden Körpertheiles mittels eines Klebstoffes zu befestigenden Elektroden bewirkt werden soll [4]).

Kamm [5]) macht darauf aufmerksam, dass das *amerikanische*

1) Pharm. Centralh. 1894, 680. 2) durch Pharm. Ztg. 1894, 272.
3) Apoth. Ztg. 1894, 176; Aenderungen durch „ “ angedeutet.
4) durch Pharm. Centralh. 1894, 232. 5) Aerztl. Praktiker durch Pharm. Centralh. 1894, 618; s. auch ebendort 738.

Kautschukheftpflaster Salicylsäure enthält, und dass er in Folge dessen zweimal heftige Dermatitis an den von solchem Pflaster bedeckten Stellen hat entstehen sehen. Er empfiehlt desshalb in den Fällen, in welchen der Salicylsäuregehalt des Pflasters nicht erwünscht ist, Präparate ohne Salicylsäure zu verordnen.

Emplastrum Lithargyri. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches brachte folgende Fassung in Vorschlag:

Fünf Theile gemeines Olivenöl	5
Fünf Theile Schweineschmalz	5
und	
Fünf Theile fein gepulverte Bleiglätte	5
welche, mit	
Einem Theile Wasser	1

zu einem Brei angerieben, zugesetzt wird, werden bei mässigem Feuer unter bisweiligem Zusatze von Wasser und unter fortdauerndem Umrühren so lange gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist, und das Pflaster die nöthige Härte erlangt hat. Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Durchkneten mit warmem Wasser vom Glycerin befreit.

Bleipflaster soll weiss sein und darf ungelöste Bleiglätte nicht enthalten.

Begründung: Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Entwässerung des Bleipflasters gelingt — von kleinen Mengen abgesehen — durch längeres Erwärmen im Dampfbade überhaupt nicht, sondern kann nur durch gespannten Dampf — und selbst dann nicht vollkommen — bewirkt werden. Es erscheint daher der Praxis mehr entsprechend, wenn von einer Entwässerung des Bleipflasters abgesehen und diese bei der Darstellung von Unguentum diachylon und Emplastrum adhaesivum, bei denen es sich um kleine Quantitäten resp. eine höhere Temperatur handelt, besonders vorgeschrieben wird (s. hierüber auch unter Ungt. diachylon). Die übrigen Aenderungen sind redactioneller Art.

E. Geissler[2]) hat Versuche angestellt, um zu ermitteln, in welchem Maasse sich *Bleipflaster* mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln des Apothekenlaboratoriums *entwässern lasse,* und hat gefunden, dass sich in einer flachen Schale rascher als in einer tieferen durch Erhitzen im Dampfbade unter fortwährendem Rühren der Wassergehalt von 9,33 % auf 4,47 % in 12 und auf 3,30 % in 20 Stunden herabsetzen lässt. Besser noch wird die Entwässerung bewerkstelligt, wenn das Erhitzen nach einem Vorschlage Dieterich's unter bisweiligem Zusatze von je 100,0 g Spiritus vorgenommen wird. Man kann so nach 12stündigem Rühren unter Anwendung von 300,0 g Spiritus auf 5 kg Bleipflaster den Wassergehalt auf 3,5 %, bez. in 20 Stunden auf 1,28 % herabsetzen.

Bayerisches Pflaster (Emplâtre de Bavière). Mennige 450,0, Olivenöl 550,0, gelbes Wachs 50,0, Colophonium 70,0, Hammeltalg 50,0, Terpentin 150,0. Das Oel soll über freiem Feuer erhitzt,

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 176.
2) Pharm. Centralh. 1894, No. 18.

Mennige hineingesiebt und unter Rühren das Erhitzen bis zur Beendigung der Reaction fortgesetzt werden. Nach dem Entfernen vom Feuer soll man die übrigen Substanzen in der flüssigen Masse lösen, zuletzt den Terpentin, und bis zum Erkalten umrühren. Die Vorschrift ist eine der unzähligen in Deutschland üblichen Modificationen des Emplastrum fuscum [1]).

Die langjährige Wirksamkeit und Klebkraft der *Guttapercha-Pflastermulle* ist nach P. Tänzer [2]) der braunen Farbe der Guttaperchaschicht zu verdanken, welche den Einfluss des Lichtes beschränkt. In Folge des guten Abschlusses der Luft tritt eine Maceration der Oberhaut unter den bedeckten Stellen ein, weil eine Verdunstung der Hautfeuchtigkeit an diesen Stellen aufgehoben ist; in Folge dieser Maceration der Oberhaut ist auch eine bessere Wirkung der dem Pflaster einverleibten Arzneimittel ermöglicht. Ueber die Anwendung der gebräuchlichsten Sorten der Guttapercha-Pflastermulle (Borsäure-, Salicylsäure-, Aluminiumacetat-, Alumnol-, Chrysarobin-, Quecksilber-, Blei-, Ichthyol-, Jodoform-, Naphthol-, Theer-, Jodblei-, Pyrogallol-, Resorcin-, Zinkoxyd-Pflastermull) wird eingehend von Tänzer berichtet.

Emulsiones.

Phosphatleberthranemulsion nach Marfan [3]). 5,0 g Tragakanth, 150,0 g 5%ige Calciumlactophosphatlösung, 350,0 g 5 %iger Calciumlactophosphatsirup, 500,0 g Leberthran, 20,0 g Citronenschalentinctur.

Zimtsäure-Emulsion. Die zur Behandlung der Tuberkulose verwendete Zimtsäure muss, wie Landerer [4]) mittheilt, völlig farblos sein und soll sich in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und fetten Oelen beim Erwärmen ohne Rückstand leicht und farblos auflösen. Die Technik der Emulsionsbereitung wird wie folgt beschrieben:

Acidi cinnamylici subtiliter pulverati 5,0, Ol. Amygdalar. dulc. 10,0, Vitell. Ovi No. I, Sol. Natr. chlorati (0,7 %) q. s. ut f. emulsio 100,0. Nachdem die Zimtsäure in der Reibschale fein zerrieben ist, wird dieselbe mit etwas Oleum Amygdalar. aufs Feinste verrieben, hierauf der Rest des Oeles hinzugegeben, dann das von Chalazion befreite Eigelb unter beständigem Reiben zugesetzt und schliesslich die Kochsalzlösung tropfenweise unter fortdauerndem Umrühren hinzugefügt, bis das Gewicht von 100 g erreicht ist. Nachdem die fertige Emulsion eine Stunde lang gestanden hat, wird dieselbe durch Zusatz einer 7,5 %igen Natronlauge deutlich alkalisch gemacht. Zu 1 cc der Emulsion werden im Durchschnitt 5 Tropfen der Natronlauge gebraucht. Die saure Emulsion hält sich wochenlang steril, nicht so die alkalische. Da dieselbe nicht sterilisirt werden kann, so empfiehlt es sich, stets nur soviel Emulsion zu alkalisiren, als man in den nächsten Stunden braucht.

---

1) Journ. de pharm. et de Chim. 1894, No. 9.
2) Monatsh. f. pract. Dermat. 1894, 301; Pharm. Centralh. 1894, 295.
3) Journ. de Pharm. et de Chim.; durch Pharm. Ztg. 1894, 672.
4) Therap. Monatsh. 1894, No. 2; Pharm. Ztg. 1894, 136.

Extracta.

Als zweckmässigste Art der *Darstellung von Extracten, soweit die Einengung der Extractlösungen in Betracht kommt,* empfiehlt J. Kn. [1]) die Einhaltung folgenden Verfahrens: 1. Bei Extractlösungen, welche geklärt und filtrirt werden müssen, dampft man unter dauerndem Rühren zuerst die zweite Pressflüssigkeit zur Consistenz eines dünnen Sirups ein, löst dieses dünne Extract in der ersten Pressflüssigkeit und verfährt nun von Fall zu Fall nach den im Dieterich'schen Manual angegebenen Normen. 2. Bei Extractlösungen, bei denen nur ein Absetzenlassen der beiden Auszüge nöthig ist, dampft man zuerst den zweiten Auszug und dann den ersten ein. Falls es sich um ein rein wässriges Extract handelt, hat man darauf zu achten, dass der erste Auszug nicht inzwischen Fermentation erleidet.

Die *Bestimmung der Ausbeute an alkoholischem Extract in Drogen* wird von E. Dieterich [2]) in folgender Weise ausgeführt. 20 g der fein gepulverten Droge übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 200 cc eines Gemisches von Alkohol und Wasser in dem vom Arzneibuch für die Extractbereitung vorgeschriebenen Verhältniss und stellt das Gesammtgewicht fest. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, lässt absitzen und filtrirt durch ein trockenes Filter. 20 cc des Filtrats, = 2 g der Droge dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht. Es finden Verwendung bei Cortex Chinae verdünnter Spiritus, bei Myrrha 90 %iger Spiritus, bei Radix Senegae ein Gemisch von 1 Th. Spiritus und 1 Th. Wasser, bei Cascara sagrada ein Gemisch von 1 Th. Spiritus und 2 Th. Wasser, bei Herba Absinthii ein Gemisch von 1 Th. Spiritus und 4 Th. Wasser, bei Fructus Colocynthidis ein Gemisch von 2 Th. Spiritus und 1 Th. Wasser, bei Radix Calami und Rheï ein Gemisch von 2 Th. Spiritus und 3 Th. Wasser. — Zur Ermittelung der *Ausbeute an wässerigem Extract* werden 20 g der fein gepulverten Droge in einem gewogenen Becherglase mit 200 g siedendem Wasser übergossen, unter öfterem Umrühren 12 Stunden bei Seite gestellt, das etwa verdunstete Wasser ergänzt und weiter, wie bei den alkoholischen Extracten angegeben, verfahren. — Gegebenen Falls wird dieses Verfahren entsprechend den Vorschriften des Arzneibuchs abgeändert; so wird z. B. Cortex Chinae 24 Stunden lang mit kaltem Wasser ausgezogen, Folia Trifolii fibrini mit siedendem Wasser übergossen und 6 Stunden bei 35 bis 40° stehen gelassen, Folia Sennae mit siedendem Wasser übergossen und 5 Minuten im Dampfbade stehen gelassen. — Für die Extractbestimmung in Fructus Juniperi werden folgende Angaben gemacht. 10 g gut zerquetschte Beeren übergiesst man in einem

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 432 u. 477. 2) Helfenb. Annal. 1893.

gewogenen Becherglase mit 40 g kochendem Wasser, bedeckt das Glas gut und stellt 12 Stunden unter wiederholtem Umrühren bei Seite. Man bringt das Ganze dann auf ein Gesammtgewicht von 110 g, lässt absitzen und seiht durch. 20 cc der Seihflüssigkeit behandelt man weiter wie oben angegeben ist. — Für Radix Liquiritiae wird nachstehendes Verfahren vorgeschrieben. 10 g möglichst fein zerschnittene oder zerstossene Wurzel übergiesst man in einem gewogenen Gefässe mit 300 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darauf erhitzt man allmählich bis zum Sieden und lässt nach Beginn des Siedens noch 1/2 Stunde kochen. Man ergänzt das verdampfte Wasser so weit, dass das Gesammtgewicht 210 g beträgt, lässt erkalten und controlirt das Gewicht nach dem Erkalten nochmals. Während des Kochens und Erkaltens rührt man öfter um. Man lässt dann absetzen und bringt das Ganze auf ein trocknes Filter. 20 cc Filtrat, = 1 g Wurzel, dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht. Die erhaltenen Werthe für die *Extractausbeuten* bewegen sich in folgenden Grenzen:

	% bei 100° getrocknetes Extract:	
	a) wässeriges	b) alkoholisches
Cortex Cascar. sagrad.	—	22,75—24,30
— Cascarillae	9,05—10,85	—
— Chinae	19,40—26,00	30,00—39,50
— Condurango	—	9,05—13,60
Folia Trifolii fibrini	32,60	—
Fruct. Juniperi	30,05—32,65	—
Herba Absinthii	—	20,10—25,70
— Cardui benedicti	18,00—21,40	—
Radix Gentianae	38,80—39,00	—
— Liquiritiae russica	27,80—38,50	—
— — hispanica	22,20—27,15	—
— Rheï	—	30,00
— Senegae	—	22,90—26,55
— Taraxaci	19,90	—

Unter dem Titel *„Kritik der Extractvorschriften und über fabrikmässig dargestellte Extracte“* haben Hell & Co. 1) eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, welche einerseits die Erzielung von Abänderungen der Extractvorschriften der österreichischen Pharmakopöe bezwecken, andererseits sowohl die Mängel der fabrikmässig dargestellten Extracte im Allgemeinen erörtern, wie auch über den Kupfergehalt der Extracte im Besonderen sich verbreiten sollen. Die Firma spricht sich gegen die Vertheuerung der Extracte durch zu weitgehende Reinigungsvorschriften aus und führt als Beispiel Extr. Cannabis Ind. an, welches von Chlorophyll befreit viel theurer und von einer wegen der Umwälzung der Dosirungsnormen nicht erwünschten doppelten Stärke werden würde. Bei der Beurtheilung fabrikmässig dargestellter Extracte warnt

1) Pharm. Post 1894, No. 12 u. f.

die Firma vor dem Schlusse, dass Extracte, die billiger sind als sie im Kleinen hergestellt werden könnten, unvorschriftsmässig hergestellt sein müssten. Es sprechen hier Factoren mit, die die Fabriken in den Stand setzen, vollkommen vorschriftsmässige Extracte zu billigeren Preisen herzustellen, als dies im Apothekenlaboratorium geschehen könne. Endlich wird in der *Forderung der Abwesenheit von Kupfer* in den Extracten weise Beschränkung, der practischen Möglichkeit entsprechend, empfohlen.

Der Thatsache, dass in den meisten Vegetabilien Kupfer zu finden ist, Rechnung tragend, untersuchten Hell u. Co.[1]) eine Reihe von Drogen, aus welchen gebräuchliche Extracte dargestellt werden, indem sie die Asche der Vegetabilien zuerst mit Wasser auszogen und, wenn nöthig, durch nochmaliges Glühen weissbrannten. Die weissgebrannten Aschen werden in conc. Salzsäure unter Zugabe von etwas concentrirter Salpetersäure gelöst, eingetrocknet, noch zweimal mit Salzsäure befeuchtet und wieder eingetrocknet, zuletzt in concentrirter Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt. Das Filtrat zusammen mit den Waschwässern wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Fällung wurde nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser sammt dem Filter eingeäschert, nochmals gelöst und wieder gefällt. Der nunmehr erhaltene Niederschlag wurde auf aschefreiem Filter gesammelt, mit frischbereiteter Schwefelnatriumlösung, dann mit Schwefelwasserstoffwasser und zuletzt sorgfältig mit Wässer gewaschen und nach dem Glühen gewogen. Auf diese Weise wurden in sämmtlichen untersuchten Drogen, sowie in den aus letzterem bereiteten Extracten grössere oder geringere Mengen von Kupfer gefunden, auch wenn die Extracte in anderen als kupfernen Gefässen eingedampft worden waren. Das Kupfer ist daher als normaler Bestandtheil der Extracte anzusehen und ist um so weniger zu beanstanden, als so geringe Mengen, wie die Extracte in normalem Zustande enthalten, ohne gesundheitschädigenden Einfluss sind. Dürfen nun geringe Kupfermengen in den Extracten nicht beanstandet werden, so wird eine künftige Auflage des Arzneibuches einen Maximalgehalt der Extracte an Kupfer feststellen müssen. Das jetzige Deutsche Arzneibuch schreibt vor, dass ein blankes Eisenstäbchen, welches in die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte und zum Aufkochen erhitzte Extractlösung (1 = 4) gebracht ist, nach dem Erkalten nicht röthlich erscheinen darf. Durch diese Probe lässt sich zwar das Kupfer in reinen angesäuerten wässerigen Kupferlösungen noch in einer Verdünnung von 1 : 500,000 nachweisen, die Empfindlichkeit der Probe wird bei den Extracten aber durch die Gegenwart kolloidaler Substanz, durch die Eigenschaft vieler Extracte, die Eisenfläche mit einer schwärzlichen Schicht zu überziehen, wie andererseits dadurch beeinträchtigt, dass bei manchen Extracten die Eisenfläche mit einem rothen Häutchen überzogen

1) Pharm. Post 1894, No. 16 u. 17.

wird, welches nicht Kupfer ist. Endlich eignet sich die Probe ausschliesslich für wasserlösliche Extracte. Bei Extr. filicis aeth. und Extr. cubeb. giebt die Prüfung nach Ph. G. III. beispielsweise auch bei grösserem Kupfergehalte negative Resultate. Hier verfährt man auf folgende Weise: 10,0 Extract werden in einem Kölbchen von 100 cc Inhalt in 10,0 Aether gelöst und mit 30 cc alkoholischer Norm.-Kalilauge auf dem Dampfbade eine Stunde nahe am Sieden erhalten. (Als Rückflusskühler verwendet Hell einen unten zugeschmolzenen Glastrichter, der mit kaltem Wasser angefüllt und auf das Kölbchen gesetzt wird.) Das Kölbchen verschliesst man zweckmässig durch Aufsetzen eines langstieligen, unten zugeschmolzenen Trichterchens, das mit kaltem Wasser gefüllt wird. Man übersättigt dann mit 10 cc conc. Salzsäure, lässt noch eine Weile stehen, giebt in das Kölbchen 50 cc heisses Wasser, mischt die Flüssigkeit durch Schütteln und verjagt den Weingeist durch Eindampfen auf einem Porcellanschälchen. Nun lässt man erkalten, filtrirt durch ein genässtes Filter in eine zweite Schale, tingirt mit Lackmus und neutralisirt mit Ammoniak, Natronlauge oder dergl. Die neutrale Flüssigkeit wird auf 10 cc eingedampft, mit 1 Tropfen Salzsäure angesäuert und in dieselbe ein blanker Eisenstreifen hineingestellt. Auf diese Weise gelang der Kupfernachweis sehr scharf bei einem Extr. filicis von 0,0196 % Kupfergehalt und bei einem Cubebenextracte von 0,004 % Cu.

Ueber die *Werthbestimmung von Extracten und anderen galenischen Präparaten* sind folgende Arbeiten veröffentlicht worden:

K. Schwickerath[1]) spricht sich sehr günstig über die von van Ledden-Hulsebosch ausgearbeitete Perforationsmethode (s. Jahresber. 1893, 593) aus und empfiehlt dieselbe ganz besonders für den Gebrauch in pharmaceutischen Grosslaboratorien. Schwickerath bedient sich übrigens nicht des von van Ledden-Hulsebosch empfohlenen Smetham'schen Apparates, sondern eines nach einer von Bossmann gegebenen Idee angefertigten, durch Abbildung erläuterten Apparates. Derselbe besitzt die Vortheile, dass er billiger herzustellen ist, dass sich hier ein kleiner Streifen Lackmuspapier in die Extractlösung bringen lässt behufs Erkennung der Reaction, dass man im Stande ist, die über der Extractlösung befindliche Aetherschicht am Schlusse der Extraction durch vorsichtiges Neigen des Apparates noch in das Kölbchen zu bringen und schliesslich, dass derselbe sowohl leichter zu reinigen, als auch vielleicht weniger gebrechlich ist. — Verfasser beschreibt sehr eingehend die Art und Weise der Ausführung der Untersuchung von Drogen und deren Extracten und zwar: Fol. u. Rad. Belladonnae, Folia Hyoscyami, Folia und Semina Stramonii, Cortex Chinae, Semina Strychni, Folia Coca, Rad. und Semen Colchici, Fructus Conii, Radix Gelsemii, Rhizoma Hydrastis canadensis, Radix Ipecacuanhae und Cortex Quebracho sowie deren Extracte

1) Amer. Pharm. Rundsch. 1893, 282.

und Fluidextracte und beabsichtigt, noch weitere Drogen in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Die von E. Dieterich an der von van Ledden-Hulsebosch angegebenen Perforationsmethode geübte Kritik (s. Jahresber. 1893, 595) gab Gottfried Liljenström[1]) Veranlassung, seine mit dem Verfahren im Besonderen bei Untersuchung des *Extract. Strychni* gemachten Erfahrungen mitzutheilen. Liljenström hat sehr gute Ergebnisse erhalten und führt einige Umstände an, welche die von Dieterich gewonnene ungünstige Ansicht erklärlich machen. Dieterich hat die von v. L.-H. gegebenen Vorschriften insofern nicht vollkommen genau befolgt, als er statt 0,4 g 1 g in Arbeit nimmt, was nicht unwesentlich ist bei Alkaloïden, die sich wie die der Brechnüsse sehr schwer in Aether lösen. Ferner verwendet er bloss mit Wasser verriebenes Extract, während v. L.-H. eine Extractlösung empfiehlt, die durch Digestion im Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Filtriren nach Abkühlen und Auswaschen erhalten wird. Das von v. L.-H. vorgeschriebene Auswaschen mit Aether in saurer Lösung (durch Perforation) wird von D. ganz fortgelassen, wodurch einer der wichtigsten Vortheile des Verfahrens, das Erhalten der Alkaloïde in wägbarem Zustande, wegfällt. Für die Ersetzung des Ammoniaks in grossem Ueberschusse durch sehr verdünnte Natronlauge führt D. keinen Grund an. Für eine Verbesserung hält Liljenström diese Aenderung nicht, da sie offenbar die Ausfällung des Alkaloïds in weniger fein vertheiltem Zustande veranlasst: auch lässt er es dahingestellt sein, in welchem Maasse eine oder die andere Aenderung auf die Zeit des Abschlusses der Operation verzögernd eingewirkt hat. Wird das Extract fein pulverisirt in den Apparat gebracht und mit Aether begossen oder mit Wasser verrieben, so scheiden sich während des Perforirens schwere, harzartige Flocken ab, und die Extraction wird um mehrere Stunden hinausgeschoben, wenn sie nicht überhaupt dadurch unmöglich wird. Liljenström fand, dass eine bedeutende Verkürzung stattfindet, wenn man chloroformhaltigen (5—10 %) Aether zum Perforiren verwendet. Eine Rolle dabei spielt weiter die Dichtigkeit des Extractes, die man durch Zusatz von Natriumsulfat steigern kann. Da der Apparat bei guter Abkühlung keiner Aufsicht bedarf, sind diese Aenderungen jedoch von geringerer Bedeutung. Bei Anwendung von chloroformhaltigem Aether bilden die Alkaloïde eine kolloide Masse, bei Gebrauch von Aether allein und unter Beobachtung der von v. L.-H. angegebenen Verfahrungsweise werden rein weisse, wohlausgebildete Krystallformen erhalten, theils mikroskopische Krystalle in vegetationsähnlichen Aggregaten, theils halbkugelförmige Anthodienbildungen von seideglänzenden Nadeln, die bei freiwilliger Verdunstung des Aethers die Länge von 1 cm erreichen können. Hat man genug Aether verwendet,

1) Farm. Tidskrift 1893. Nr. 22, durch Pharm. Ztg. 1893, 777.

so bestehen die ersteren fast quantitativ aus Strychnin, die zweiten aus Brucin. Eine Verbesserung des Apparates würde es übrigens aus leicht einzusehenden Gründen sein, wenn die Basis des Extractionsraumes eine mehr zugespitzte konische Form erhielte. — Liljenström erhielt bei Untersuchungen von Extractum Strychni unter vergleichsweiser Heranziehung der Methode von Dieterich (Aufschliessen mit und Vertheilung in Kalk und Extraction mit Aether) und der Methode von Itallie (Behandlung mit Bleiacetat und verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Chloroform) folgende Werthe:

Mittelwerth und Vergleichszahl in Procenten.

Extractum Nucis vomicae	I	II	III	IV
Nach v. Ledden-Hulsebosch gewogen	16,4	17,4	16,3	9,4
Nach v. Ledden-Hulsebosch titrirt .	—	16,22	—	—
Nach Dieterich's Methode	14,76	—	15,82	—
Nach Itallie's Methode	15,92	16,39	15,85	8,76

Von chlorophyllhaltigen Extracten erhält man mit v. L.-H.'s Methode stark gefärbten Rückstand. Ein fast farbloses Perforat kann jedoch durch vorausgehende Behandlung der Extractlösungen mit Bleiacetat nach Itallie's Methode und Eindampfen erhalten werden, ebenso nach vorgängiger Behandlung mit Baryumhydrat und Ausfällen mit Kohlensäure (Beckurts) und verdünnter Schwefelsäure. Bei Perforationsversuchen mit Extractum Hyoscyami und Belladonnae geht der grösste Theil der Alkaloïde aus der sauren Lösung über. Angaben über die Anwendbarkeit des Verfahrens bei diesen Extracten kann Liljenström nicht machen, da ein nicht völlig säurefreier Aether benutzt wurde. D.'s Resultate mit diesen Extracten sind gut, aus Extractum Hyoscyami 0,823 % gegen 0,824, von Belladonnaextract 1,358, 1,370 und 1,422 gegen 1,45 % nach der Aetherkalkmethode, wobei noch hervorzuheben ist, dass die Operation nicht bis zum Erhalten eines ganz alkaloïdfreien Perforates fortgesetzt wurde.

Zu der Veröffentlichung von G. Liljenström über die Untersuchung von narkotischen Extracten nach van Ledden-Hulsebosch bemerkt E. Dieterich[1]) Folgendes: 1. Die Extraction von 0,4 g Extract nimmt allerdings etwas weniger Zeit in Anspruch, als die von 1 g; dagegen hat sie den sehr erheblichen Nachtheil, die Fehlergrenzen zu vergrössern. 2. Perforirt man zunächst die angesäuerte und filtrirte Extractlösung, so erhält man allerdings eine etwas weniger gefärbte Alkaloïdlösung. Die Bestimmungsmethode wird dadurch aber complicirter und die zur Ausführung erforderliche Zeit nicht unwesentlich verlängert. Die von Liljenström als sehr wichtiger Vortheil bezeichnete Wägbarkeit der Alkaloïde kann D. kaum als solchen anerkennen, da einerseits das

1) Pharm. Ztg. 1894, 18.

Trocknen, Wiedererkalten und Wägen mehr Zeit in Anspruch nimmt als das Titriren, und da andererseits durch Wägen der Alkaloïde auch dann, wenn die Extractlösung vor der eigentlichen Perforation angesäuert, filtrirt und perforirt worden ist, weniger genaue Resultate erzielt werden. 3. D. hat Ammoniak nicht durch Natronlauge, sondern umgekehrt Natronlauge durch Ammoniak ersetzt. Nach seinen, auch mit der in Frage stehenden Methode gemachten Erfahrungen ist es vollständig gleichgültig, ob man das eine oder das andere Alkali benutzt.

Gottfr. Liljenström [1]) hat den Perforator auch zur *Untersuchung von Extr. Aconiti, Belladonnae* und *Conii* benutzt und dabei gefunden, dass die erhaltenen Resultate mit Parallelversuchen nach van Itallie und Dieterich im Allgemeinen ganz genau übereinstimmen, bisweilen, was besonders für Extr. Aconiti gilt, etwas höher sind. Wie bei der Untersuchung des Extr. Nuc. vom. benutzt L. auch bei Extr. Belladonnae und Aconiti chloroformhaltigen Aether (etwa 5 %), wodurch die Extractionsdauer um die Hälfte vermindert wird. Bei Extr. Aconiti hat man das Filtriren gar nicht nöthig, die Lösungen des Extr. Belladonnae und Conii wurden nach Dieterich (Helf. Ann. 1889, S. 33) oder (und wie es scheint — besser) nach van Itallie (Jahresber. 1889, 441) von Chlorophyll befreit. Um das umständliche Berechnen bei Ausführung der van Itallie'schen Methode zu vermeiden und von allen Extracten eine Lösung von gleicher Stärke zu bekommen, wurden die übrigen Mengenverhältnisse innehaltend, von Extr. Nuc. vom. 1,88 g, von Extr. Aconiti u. s. w. 4,5 g in Arbeit genommen. Dadurch resultirt eine von Chlorophyll, Pflanzenschleim u. s. w. befreite Lösung, von welcher 10 cc 0,5 g Extract entsprechen.

Eine neue Methode zur *Bestimmung des Alkaloïdgehalts von Extractum Conii* hat Gottfried Liljenström [2]) angegeben. Die Leichtflüchtigkeit des Coniins scheint der Untersuchung des Extr. Conii besondere Schwierigkeiten entgegengestellt zu haben. Verf. fand, dass das versuchsweise in Arbeit genommene Alkaloïd weder nach Dieterich's Methode, noch mit dem Perforator quantitativ wieder zu bekommen war, selbst bei sechsstündigem Extrahiren nicht; ferner, dass bei noch so langsamem Abdestilliren des durch Ausschütteln erhaltenen ätherischen Auszuges, nach von van Itallie vorgeschriebenem Wasserzusatz, absehbare Mengen Coniin mit übergingen. Es war daher anzunehmen, dass eine, wenn auch beliebig lange fortgesetzte, continuirliche Extraction kaum im Stande wäre, eine coniinfreie Lösung oder Masse, sondern nur einen Kreislauf des Alkaloïdes zu bewirken, falls es nicht gelingen könnte, diese nach und nach in eine nichtflüchtige Form überzuführen. Um diese Verhältnisse näher zu studiren, perforirte Verf. zunächst eine centinormale Schwefelsäure mit einer Lösung von 0,02 g Coniin in etwa 50 cc. Aether. Binnen einer halben Stunde waren die im Perforator befindlichen 5 cc Säure völlig

1) Pharm. Ztg. 1894. 56. 2) ebenda.

neutralisirt, weiter zugesetzte Säure in Portionen von je 1 cc wurden nach vier, fünf, sieben Minuten gesättigt. Nachdem weiterhin festgestellt worden war, dass eine Säure, die in dem Extractionskölbchen dem Aether beigegeben war, nach dreistündigem Perforiren ihren Werth nicht im Geringsten eingebüsst hatte, konnte die sichere Bestimmung des Coniins durch Aufnehmen des Alkaloïdes beim Extrahiren (bezw. vor Abdunsten oder Abdestilliren des Aethers) in eine dem Aether zugesetzte volumetrische Säure und Zurücktitriren als ausführbar betrachtet werden. Mit Alkaloïd wie mit Extract (in Lösung wie in Masse) ausgeführte Versuche haben dieses vollkommen bestätigt. Das Auslaugen durch Perforiren dauerte 1—2 Stunden, die gewöhnliche Extraction $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde.

G. Liljenström[1]) hat weiterhin eine umfangreiche Arbeit über die *Werthbestimmung von Extracten* veröffentlicht und nach einer eingehenden Aufzählung und Kritik der Arbeiten von Dunstan u. Short, Schweissinger, Kunz, Dieterich, Beckurts, Lloyd, v. Ledden-Hulsebosch, Keller etc. auch eine eigene Methode angegeben. Wenngleich Liljenström die Einfachheit und Kürze der Ausschüttelungsverfahren auch zugesteht, so wendet er sich doch mehr den Extractionsmethoden zu; jedoch anstatt des von Dieterich vorgeschriebenen Aetzkalks, welcher zwar den grossen Vorzug des Aufschliessungs- wie des Austrocknungsmittels zu gleicher Zeit bietet, dem dagegen mehrfach zersetzender Einfluss auf die Alkaloïde vorgeworfen wurde, empfiehlt Liljenström Kieselguhr und nennt seine Methode Kieselmethode. Als Aufschliessungsmittel hat Liljenström eine grosse Reihe von Basen angewendet, unter Anderem gute Resultate mit Magnesia wie mit Bleiessig erzielt. Die Ausführung der Methode geschieht in der Weise, dass eine concentrirte Lösung von 2 g des Extractes (Extr. Strychni nur 0,5 g) mit dem Aufschliessungsmittel zunächst verrieben, darauf so viel Kieselguhr hinzugefügt wird, bis die Masse trocken ist. Als Extractor verwendet Liljenström den bekannten Barthel'schen Extractionsapparat, jedoch hält er auch die Extraction in einem kleinen bedeckten unten mit Wattebäuschchen versehenen Trichter für möglich. Zahlreiche Belegzahlen machen die Arbeit Liljenström's zu einem werthvollen Beitrag der Alkaloïdbestimmungsmethoden.

In einem auf der bayerischen Wanderversammlung gehaltenen Vortrage über die *Werthbestimmung der Extracte* führt Bedall jun.[2]) aus, dass die Prüfung der Extracte auf Consistenz, auf Löslichkeit, auf Identität und Gehalt an wirksamer Substanz, sowie der Nachweis von Verunreinigungen und Verfälschungen in dem D. A.-B. durchaus unzureichend sind. Hinsichtlich der Consistenz müsse an Stelle der Probe mit dem Spatel eine Feuchtigkeitsbestimmung treten, da gegenwärtig der Feuchtigkeitsgehalt zwischen 8 und 38 % schwanken könne. Die Schweizer Pharmakopöe bestimmt, dass alle dicken Extracte nur einen Feuchtig-

1) Nord. farmaceut. Tidskrift 1894. Nr. 6—10.
2) Apoth. Ztg. 1894, 445 u. 457; Pharm. Ztg. 1894, 385.

keitsgehalt von 18—20 % besitzen dürfen. Diese Grenze ist etwas zu eng gezogen, es ist ja sehr schwer, weiteres Austrocknen zu verhindern; für wässerige Extracte dürfte ein Feuchtigkeitsgehalt von 25 % nicht zu beanstanden sein. Extracte von Honigconsistenz dürften ganz überflüssig sein. — Zur Bestimmung der Löslichkeit hat Feldhaus (vor einigen Jahren) sehr empfehlenswerthe Vorschläge gemacht. Derselbe löst 0,5 Extract in 20 cc der ursprünglichen Extractionsflüssigkeit und filtrirt durch zwei ineinander gesteckte Filter von gleichem Gewicht. Nachdem die Filter mit weiteren 10 cc der genannten Flüssigkeit nachgewaschen sind, werden sie getrocknet und aus dem Mehrgewicht des inneren Filters der ungelöste Theil ermittelt. Vollkommene Löslichkeit wird sich nicht bei allen Extracten, selbst beim Eindampfen im Vacuum erreichen lassen, denn manche sondern selbst bei vorsichtigem Abdampfen etwas Harz ab. Der ungelöste Rückstand von 0,5 Extract. Absinth. betrug 7 mg, vom Extr. Calami 5 mg, Extr. Cardui benedict. 15 mg, Extr. Cascarillae 13 mg. Eine Grenzzahl von 3 % dürfte als Maximum zu erachten sein. Gleichzeitig wäre in den Vorschriften dafür zu sorgen, dass die Bildung unlöslicher Stoffe durch Weingeistzusatz beim Abdampfen, Reduction der einzudampfenden Flüssigkeitsmenge, Fällung von Eiweiss und Salzen möglichst verhindert werde. — Der Identitätsnachweis gelingt bei Extracten, welche Alkaloïde enthalten, verhältnissmässig leicht, es lassen sich aber auch gewisse Bitterstoffe, Glykoside und Gerbstoffe mit ziemlicher Sicherheit nachweisen. Verf. verweist hier auf die Arbeiten von E. Dieterich, O. Linde, den Commentar von Vulpius und Holdermann, sowie die Schweizer Pharmakopöe. — Unter der grossen Anzahl quantitativer Alkaloïdbestimmungsmethoden für Extracte zieht B. für den practischen Gebrauch des Apothekers diejenigen vor, welche sich ohne besondere oder sehr zerbrechliche Apparate ausführen lassen und individualer Anschauung über die Beendigung der Reaction nicht unterworfen sind. Hierher gehören vor Allem jene Methoden, welche wie bei Opium eine directe Wägung der Alkaloïde ermöglichen, z. B. die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes von Extractum Strychni nach der Schweizer Pharmakopöe und die Bestimmung des Alkaloïdgehalts von Extr. Chinae spir. nach Haubensack-Keller. — Neben der quantitativen Bestimmung der Alkaloïde ist auch der Eisengehalt des Extr. Ferri pom. und der Glycyrrhizingehalt des Succus Liquiritiae einer quantitativen Bestimmung zu unterwerfen. Unter den Verunreinigungen der Extracte sei dem Nachweis von Metallen, namentlich des Kupfers, besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Ueber die *Werthbestimmung narkotischer Extracte* hielt H. Beckurts[1]) auf der Hauptversammlung des Deutschen Apothekervereins im Jahre 1894 einen Vortrag. Die Mayer'sche Methode der Alkaloïdbestimmung durch Ausfällen der wässerigen Extract-

1) Apoth. Ztg. 1894, 660.

lösungen mit Kaliummercurijodidlösung muss als unbrauchbar bezeichnet werden; zu den schon von Dragendorff selbst anerkannten Mängeln dieser Methode, der mit der Concentration der Alkaloïdlösung steigenden also veränderlichen Wirkungscoëfficienten einerseits und der wechselnden Zusammensetzung des Niederschlages andererseits kommt noch der Umstand, dass durch Kaliumquecksilberjodid nicht nur Alkaloïde, sondern auch eine Reihe anderer Stoffe, z. B. Cholin gefällt werden, und bei Anwesenheit von Alkaloïden auch manche Stoffe, namentlich Farbstoffe in den Niederschlag übergehen, welche an und für sich durch das Reagens nicht gefällt werden. Das von Dieterich benutzte Extractionsverfahren (das sog. Kalkätherverfahren) beruht auf Extraction des mit gelöschtem Kalk als Aufschliessungs- und Austrocknungsmittel gemischten Extractes durch Aether in einem Extractionsapparate. Den Aetzkalk, welchem mehrfach zersetzender Einfluss auf die Alkaloïde vorgeworfen wurde, hat ganz neuerdings Liljenström durch Kieselguhr als Austrocknungsmittel, und durch Magnesia oder Bleiessig als Aufschliessungsmittel ersetzt. Beide Verfahren bedürfen zu ihrer Ausführung eines ziemlich complicirten, zerbrechlichen Apparates und erfordern längere Zeit zu ihrer Ausführung, ausserdem werden in manchen Fällen unter nicht näher bekannten Bedingungen Alkaloïde durch Einwirkung des Aetzkalks zersetzt, sodass nachher die Bestimmungen zu niedrig ausfallen. Desshalb giebt Beckurts dem Ausschüttelungsverfahren und der volumetrischen Bestimmung der Alkaloïde für den Gebrauch in pharmaceutischen Laboratorien den Vorzug. Derselbe verwirft die volumetrische Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid und die mit Jod, welche darauf basirt, dass eine grosse Anzahl Alkaloïde mit Jod constant zusammengesetzte unlösliche Verbindungen geben. Die nach der ersteren Methode bei den verschiedenen Alkaloïden entstehenden Niederschläge besitzen nicht immer analoge Zusammensetzung, demnach muss für jedes Alkaloïd der Wirkungswerth zunächst ermittelt werden; aber auch bei einem und demselben Alkaloïd wechselt die Zusammensetzung der Niederschläge je nach der Concentration der Lösung. Auch ist die Anwesenheit eines mehr oder minder grossen Ueberschusses von Säure auf den Ausfall der Bestimmungen von Einfluss, und verlangen endlich andere Basen zur vollständigen Ausfällung einen bedeutenden Ueberschuss an Reagens. Aus allen diesen Gründen und bei der Umständlichkeit, mit welcher das Erkennen der Endreaction verknüpft ist, kann diese Methode der volumetrischen Alkaloïdbestimmung für die Praxis nicht in Betracht kommen. Das Gleiche gilt von der Titration mit Jod. Beckurts empfiehlt die Titration der durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform erhaltenen Alkaloïde mit Hunderstel-Normalsäure. Für den seltenen Fall, dass bei alkalimetrischer Bestimmung dadurch Schwierigkeiten entstehen, dass der Farbenumschlag des Indicators nicht scharf genug zu erkennen ist, können auf dem Wege der jodometrischen Säuretitrirung beachtenswerthe Resultate erzielt wer-

den. Bei dieser Bestimmungsmethode wird das durch Ausschütteln gewonnene Alkaloïd in einem Ueberschuss von $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure und verdünntem Weingeist gelöst, ein Ueberschuss von Jodkalium und jodsaurem Kalium hinzugefügt, wodurch der Säureüberschuss, d. h. das mehr, als was normalem Alkaloïdsulfat entspricht, auf die Salze nach der bekannten Formel: $3H_2SO_4 + 5KJ + KJO_3 = 3K_2SO_4 + 3J_2 + 3H_2O$ reagirt. Das so gebildete freie Jod — welches dem Ueberschuss an Säure äquivalent ist — wird in weingeistiger Lösung nicht gefällt und lässt sich, gleichviel ob es im freien Zustande oder als Perjodid gebunden vorhanden ist, durch Titriren mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfat bestimmen. Zieht man die dem Natriumthiosulfat entsprechende $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure von der vor dem Titriren zugesetzten $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure ab, so findet man, wie viel Säure verbraucht ist, um das Alkaloïd zu neutralisiren, und die Menge desselben ist hiermit bestimmt. Mit Ausnahme von Theobromin und Coffeïn, deren Salze schon in der Kälte durch Wasser zersetzt werden, lassen sich alle bekannten Basen auf diesem Wege mit hinreichender Genauigkeit volumetrisch bestimmen. — Schwieriger als die Lösung der Aufgabe, reines Alkaloïd zu bestimmen, war diejenige, einer alkalischen Lösung das Alkaloïd quantitativ zu entziehen und zugleich das lästige Emulgiren zu vermeiden. Dies ist aber auch geglückt, und zwar dadurch, dass man entweder nach Beckurts die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Extracts mit Chloroform oder nach dem Vorschlage von Schweissinger und Sarnow die ammoniakalische Extractlösung mit Chloroform-Aether, einer Mischung von Chloroform und Aether, ausschüttelt. Beckurts hat schliesslich gefunden, dass das Princip, auf welchem das letztere aufgebaut ist, doch seiner Einfachheit wegen den Vorzug verdient, da bei demselben ein einmaliges Ausschütteln mit Chloroform-Aether und der Benutzung eines aliquoten Theiles der Chloroform-Aetherlösung zur Alkaloïdbestimmung genügt, und benutzt jetzt zur Alkaloïdbestimmung in narkotischen Extracten eine graduirte, ca. 75 cc fassende Glas-Röhre, welche unten mit einem Glashahn, oben mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschliessbar ist. 2 g fein zerriebenen Extracts werden in 8 cc Wasser und 2 cc 20 % igem Salmiakgeist gelöst, beziehungsweise nach Möglichkeit vertheilt, in die Ausschüttelungsröhre gebracht und mit Chloroform versetzt und mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Sobald sich die Aether-Chloroformschicht klar abgesetzt hat, was nach sehr kurzer Zeit der Fall ist, lässt man 20 cc = 1 g Extract in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen ab, entfernt Aether und Chloroform durch Destillation, verjagt die letzten Spuren noch anhaftenden Ammoniaks durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Hineinblasen von Luft und übergiesst den Rückstand mit 15 cc $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure. Nach abermaligem Erwärmen auf dem Wasserbade während einiger Minuten, wobei man das Kölbchen öfter in eine kreisende Bewegung versetzt, um die Loslösung der sich nicht lösenden Stoffe nach Möglichkeit zu fördern, wird filtrirt, der

Kolben mit heissem Wasser gehörig nachgespült und das Filter so lange nachgewaschen, bis jede Spur einer sauren Reaction verschwunden ist. Das Filtrat wird dann unter Zusatz von Cochenille als Indicator mit $^1/_{100}$ N.-Natronlauge tririrt. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter der letzteren von 150 abgezogen und die Differenz mit dem Factor für das betreffende Alkaloïd multiplicirt, ergiebt die in 1 g des Extracts enthaltene Menge Alkaloïd, mit 100 multiplicirt den Procentgehalt.

Extractum Aconiti. Untersuchungen einer Anzahl (6) Handelssorten von Extractum Aconiti hat F. Casson[1]) veröffentlicht. Feuchtigkeit- und Asche wurden auf gewöhnlichem Wege bestimmt, keine Asche enthielt Kupfer. Die in Aether löslichen Alkaloïde bestimmte Verfasser wie folgt: 10 g des Extractes werden in Wasser gelöst, 5 cc Essigsäure und 25 cc Bleiacetatlösung 1 : 4 beigefügt. Das gemessene Filtrat wird vermittels Natriumphosphat ausgefällt und auf's Neue filtrirt. Die Hälfte des Filtrats dann mit saurem Aether ausgeschüttelt, der Aether abgeschieden, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und dann das Alkaloïd auf dem gewöhnlichen Weg durch Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde abgedampft und das Alkaloïd gewogen. Die Resultate waren folgende:

	Feuchtigkeit %	Asche %	In Aether lösliche Alkaloïde
Nr. 1 grünlich-braun, fast weich	24,6	15,0	0,27
Nr. 2 grünlich-braun, sehr weich	28,8	16,0	0,20
Nr. 3 bräunlich-grün, fast weich	19,8	19,4	0,16
Nr. 4 braun, hart	21,6	18,09	0,28
Nr. 5 grünlich-braun, sehr weich	28,7	14,6	0,20
Nr. 6 grünlich-braun, fast weich	27,18	15,5	0,17

Nun beträgt der Extractgehalt aus frischem Kraut ungefähr 7 % und wenn man nach den Mittheilungen von Squire rechnet, sind 0,3 % Alkaloïd in dem trocknen Kraut enthalten, das heisst also 0,056 in dem frischen. Man sollte daher bei einem wohlpräparirten Extract einen Gehalt von 0,8 % erwarten, während der mittlere Gehalt der untersuchten Muster nur gleich 0,213 % ist. Man hat es also augenscheinlich mit einem grossen Alkaloïdverlust während der Fabrication zu thun. Nebenbei ist auch durch die vorliegende Arbeit eine grosse Differenz in dem Alkaloïdgehalt der Handelsmuster constatirt, die für den therapeutischen Werth des Extractes natürlich sehr nachtheilig ist. Die Maximaldosis des Extractes beträgt 1 grain entsprechend 0,021 grain von in Aether löslichen Alkaloïden. Die Maximaldosis der Tinctur, die einen ungefähren Gehalt von 0,05 % Alkaloïden hat, beträgt 15 Minims, das heisst 0,007 grain. Also ist die Maximaldosis der Tinctur dreimal so hoch, als die des Extractes. Es scheint, als könnten grüne Extracte nicht gleichmässig auf den entsprechenden Alkaloïdgehalt gebracht werden. Verfasser ventilirt desshalb die Frage, ob das Präparat nicht aus dem Arzneischatz gestrichen werden sollte.

1) Pharm. Journ. Transact. 1894. Nr. 1244. 901.

Extractum Cannabis Indicae. Hell & Co.[1]) theilen mit, dass dieses Präparat, auch wenn es mit 90 %igem oder auch noch höherprocentigem Alkohol angefertigt ist, sich in 90 %igem Alkohol nicht wieder ohne Rückstand löst. Beim Wiederauflösen bleibe ein geringer in Alkohol unlöslicher, nur in Wasser löslicher Rückstand, der bei durch Percolation dargestellten Extracten geringer ist, als bei den durch Digestion und Auspressen erhaltenen. Die Analyse eines durch Digestion mit 90 %igem Alkohol dargestellten Extractes von schön grüner Farbe ergab folgende Resultate:

Harz	54,84 %	ätherlöslich,	weingeistlöslich somit 82, 71 %
Chlorophyll . .	17,44 %		
wasserlöslicher Antheil . .	16,28 %	davon in 90 % Weingeist 10,43 % löslich	wasserlöslich 5,85 %
Wasser . . .	11,75 %		Feuchtigkeit 11,75 %

Da mit Ausnahme des Harzes alle darin enthaltenen Bestandtheile eigentlich nur Verunreinigungen sind, so liegt der Vorschlag nahe, das bisher übliche Extract durch ein solches zu ersetzen, welches nicht mehr durch wechselnde Mengen Chlorophyll und wasserlösliche Antheile in seiner Wirksamkeit beeinflusst wird. Ein solches Extract wurde von der Firma versuchsweise hergestellt; es bildet ein dunkelbraungelbes, in Aether und Weingeist völlig lösliches Harzextract, welches eine Säurezahl = 6,5, eine Esterzahl = 0 und eine Jodzahl besitzt, welche je nach verschieden langem Stehenlassen der Quecksilber-Jodmischung und je nach verschieden grossem Jodüberschusse zwischen 93 und 213 variirend gefunden wurde. So viel nun auch einerseits ein solches Extract wegen seiner constanten Zusammensetzung für sich haben würde, so würde dasselbe dennoch ohne Zweifel wegen der weit geringeren Dosirung, die sich für dasselbe nöthig macht, die Bedenken der Aerzte und Kliniker hervorrufen, und die Firma Hell & Co. möchte aus diesem Grunde der Einführung eines Extr. Cannabis depuratum nicht das Wort reden.

Extractum Chinae. Gegen die in Oesterreich officinelle Bereitungsweise des Extr. Chinae durch heisse Extraction lehnt man sich mit Recht auf. Kremel meinte in der Sitzung der österreichischen pharmaceutischen Gesellschaft, dass die fünfzigfache Menge kochenden Wassers nöthig sei, während bei der Bereitungsweise auf kaltem Wege (wie sie im D. A.-B. vorgeschrieben ist) nur 10 Th. auf 1 Th. Chinarinde erforderlich sind. Zudem werde das Extract auf kaltem Wege nicht allein schöner und alkaloïdreicher, sondern gebe auch eine viel höhere Ausbeute. Kremel hat eine Ausbeute von 33 % an dickem Extract mit 5,1 % Alkaloïdgehalt und 20 % Ausbeute an trockenem Extract erzielt. Nach dem Hager-Fischer-Hartwich'schen Commentar werden 10 bis 15 % als durchschnittliche Ausbeute bei der Bereitung des Chinaextractes nach dem D. A.-B. auf kaltem Wege angegeben[2]).

Extr. Chinae durch Percolation nach vorherigem Aufschliessen

---

1) Pharm. Post 1894. Nr. 14. 2) durch Pharm. Ztg. 1894. 101.

mit Magnesia usta zu bereiten schlägt W. Kollo[1]) vor. Er lässt ein Gemisch aus 500,0 Cort. Chinae succirub. gr. pulv. und 50,0 Magnes. usta zuerst mit kaltem Wasser durchfeuchten, dann soviel Wasser zusetzen, dass das Gemisch davon bedeckt ist, und lässt nach dreitägiger Maceration im Percolator die Percolation beginnen. Nach dem Dekanthiren und Filtriren der vereinigten Flüssigkeiten werden diese unter Anwendung geringer Wärme zur Extractconsistenz gebracht.

Ueber *Extr. Chinae aquosum frigide parat. spissum,* welches bekanntlich auch nach dem D. A.-B. officinell ist und mit Vortheil für die unpractische Vorschrift auf heissem Wege, wie sie die Oesterreichische Pharmakopöe vorschreibt, eingesetzt werden sollte, macht die Firma Hell & Co.[2]) folgende Angaben betr. die Löslichkeit. In 2 Th. kaltem Wasser ist das Extract völlig klar löslich, wohingegen ein weiterer Wasserzusatz eine Trübung bewirkt, bestehend in der Abscheidung basisch-chinasaurer und chinagerbsaurer Alkaloïde, welche auf Zusatz verdünnter Salzsäure sogleich wieder in Lösung gehen. In heissem Wasser löst sich das Extract in jedem Verhältnisse klar auf. Verdünnte Lösungen (1 : 20) werden beim Erkalten staubig getrübt und gleichen im Aussehen einem erkalteten frischen Chinadecoct. Dieses Verhalten des so bereiteten Chinaextractes soll so charakteristisch sein, dass jede Abweichung davon auf corrigirte und verkünstelnde Zusätze bei der Darstellung schliessen lasse.

Tardy[3]) hat die nach der französischen Pharmakopöe bereiteten *Chinapräparate auf ihren Alkaloïdgehalt* geprüft, um zu ermitteln, wie viel Alkaloïde in die einzelnen Präparate übergehen und wie viel beim Ausziehen der Chinarinde nach den verschiedenen dabei vorgeschriebenen Methoden im Rückstande bleiben. Er verwendete zur Herstellung sämmtlicher Präparate eine Rinde, welche 3,54 % Alkaloïdgehalt aufwies. Extractum Chinae, nach der französischen Pharmakopöe daraus bereitet, zeigte vor der Filtration 2,026 % Alkaloïde (auf Rinde berechnet), nach der Filtration nur 1,416 %, so dass das fertige Product 0,61 % verloren hatte, welche auf dem Filter geblieben sind. Der Rückstand von der Extraction war noch nicht erschöpft und enthielt noch 1,33 % Alkaloïde. Sirupus Chinae, ebenfalls nach dem Codex bereitet, enthielt nur 1,3 % Alkaloïde (auf Rinde berechnet). Der Rückstand enthielt noch 1,95 %. Vinum Chinae enthielt nur 1,07 % Alkaloïde (auf Rinde berechnet), der Rückstand von der Extraction hingegen 2,45 %. — Zum Unterschiede davon stellte Tardy auch Fluidextract nach dem modificirten de Vrijschen Verfahren dar, indem er 375 g derselben Chinarinde mit 300,0 Spiritus, 300,0 destillirtem Wasser und 20,0 reiner Salzsäure 24 Stunden macerirte und dann mit einem Gemisch aus 500,0 Spiritus, 500,0 Wasser und 200,0 Glycerin percolirte, welchem

1) Pharm. Post 1894, Nr. 7. 2) ebenda Nr. 14. 3) durch Pharm. Ztg. 1894, 742.

er ein Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol nachfolgen liess, bis das Percolat das Fünffache der angewendeten Chinarinde betrug. Die Colatur wurde hierauf im Vacuum bis auf 375,0 eingedampft und es zeigte sich, dass dieses Extract 3,45 % Alkaloïde enthielt, so dass nur 0,09 % bei dieser Darstellungsweise in Verlust gerathen waren.

Extractum Cubebarum aethereum. Karl Bedall[1]), welcher sich mit der Untersuchung selbsthergestellter sowie eingeforderter Proben von Cubebenextract beschäftigte, fand, dass die grünfarbigen Cubebenextracte wesentlich stärkere Reactionen auf Cubebin zeigten als braunfarbige. In diesem Sinne wird denn auch wohl die Forderung braunfarbigen Extractes künftig abgelehnt werden. Verschwiegen soll dabei nicht sein, dass die vielfach angetroffene schönst smaragdgrüne Färbung von Cubebenextract auf einen, wenn auch noch so minimalen Kupfergehalt zurückzuführen ist, welcher zwar im Extract selbst durch Salzsäure und blankes Eisen kaum nachgewiesen werden kann, wohl aber durch Verbrennung und Ansäuern der Asche, wenn in deren gelöstes Filtrat ein blanker Eisenstab gebracht wird (s. auch die Mittheilungen im Jahresber. 1893, 611 unter Extract. Filicis).

Extractum Hydrast. Canad. fluid. Der Alkohol soll, nach verschiedenen Autoren, allein nicht im Stande sein, der Pflanze alles Hydrastin zu entziehen; es soll dies jedoch der Fall sein, wenn das Vehikel vorher angesäuert wird. De Ridder[2]) stellte nun zwei Extracte her, um die Richtigkeit dieser Wahrnehmungen zu prüfen, und zwar das eine mit gewöhnlichem Alkohol, das andere mit angesäuertem (1,60 g reine Salzsäure auf 100 g Substanz). In dem auf erstere Weise hergestellten Extract fand de Ridder 1,52 % Alkaloïd, im zweiten nur 1,467 %. Der Alkaloïdgehalt wird demnach durch das Ansäuern nicht erhöht, wohl aber der Extractgehalt.

Extractum Quebracho. Nach Mittheilungen von A. Kremel[3]) werden sehr häufig Präparate in den Handel gebracht, welche gar nicht aus Quebrachorinde, sondern aus der Rinde von Loxopterygium Lorentzii dargestellt sind. Zurückzuführen sei dies auf den Umstand, dass die Rinde von Aspidosperma Quebracho unter dem Namen „Quebracho blanco“ im Handel ist, während die stark gerbsäurehaltige Loxopterygiumrinde unter dem Namen Quebracho colorado gehandelt wird. Echtes Quebrachoextract giebt in Folge seines Alkaloïdgehaltes mit Gerbsäure einen Niederschlag, während das Loxopterygiumextract dies nicht thut; ein eigenthümliches Zusammentreffen ist es vielmehr, wie Endlicher aus Erfahrung bestätigte, dass das falsche Quebrachoextract in Folge seines Gerbstoffgehaltes in echtem Quebrachoextract einen Niederschlag erzeugt, woran es beim Mischen von Lösungen beider Extracte leicht erkannt werden kann.

1) Handelsber. v. W. Kathe in Halle a. S. S. 1894. Jan. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1894. Aug.; durch Pharm. Ztg. 1894. 808. 3) durch Pharm. Ztg. 1894. 91.

Hell & Co.[1]) bemerken hierzu, dass eine Verwechslung der beiden Handelsdrogen „Quebracho blanco" und „Quebracho colorado" nicht möglich sei, denn die im Handel vorkommende Quebracho colorado ist nicht die Rinde, sondern das Stammholz von Loxopterygium Lorentzii, das als solches mit Quebracho blanco keinerlei Aehnlichkeit besitzt. Vollkommen richtig sei es, dass ein Extract von Quebracho blanco mit Tanninlösung einen Niederschlag geben soll, was aber nur bei sehr alkaloïdreicher Rinde eintritt, und dass ein Extract von Quebracho colorado keinen Niederschlag giebt und ebenso, dass das erstere Extract auf Zusatz des zweiten gefällt wird. Die hieraus abgeleitete Folgerung jedoch, dass jedes Quebrachoextract, das durch Tannin nicht gefällt wird, als von Quebracho colorado stammend, eine Verwechslung oder Fälschung repräsentire, sei unrichtig. Drei unzweifelhaft echte Rinden ergaben von einander völlig verschiedene echte Quebrachoextracte. Das mikroskopische Bild des Quer- und Tangentialschnittes der Rinden bestätigte die Vermuthung, dass die Verschiedenheit der Rinden und in Folge davon jene der Extracte durch die Verschiedenheit des Alters der Rinden zur Zeit ihrer Einsammlung bedingt sei und wahrscheinlich auch durch die Zeit der Einsammlung vor, nach oder während der Vegetationsperiode. Rinde I, von Farbe sehr hell, zeigte Markstrahlen, deren Zellen von kleinen Stärkekörnern strotzend voll gefüllt waren. Rinde II besass bedeutend geringeren Stärkegehalt. Rinde III zeigte sehr reducirten Stärkegehalt; die Farbe der Rinde rechtfertigte kaum mehr das Adjectiv „blanco". Nachfolgend ist das Verhalten der aus diesen echten Blancorinden erhaltenen Extracte angeführt; mit IV ist ein Extract von Lignum Quebracho colorado bezeichnet. Die aus den Extracten I, II und III isolirten Alkaloide geben die Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat, wozu bemerkt sei, dass nach Hesse das aus Loxopterygium Lorentzii isolirte Alkaloïd Loxopterygin dieselbe Reaction giebt. Mit Extract IV geben die anderen Extracte, am meisten I. Niederschläge. Merkwürdig ist, dass Extract I nicht nur durch das Loxopterygiumextract gefällt wurde, sondern auch auf Zusatz der echten Extracte II und III geringe Ausscheidungen erzeugte. Der Alkaloïdgehalt der Rinde (sowie der des Extractes) steht in Beziehung zum Stärkegehalt der Markstrahlen. Dieses Charakteristicum giebt leicht und rasch über die Brauchbarkeit einer guten Rinde Aufschluss. Der Alkaloidgehalt betrug bei I 0,69 %, bei II 0,22 % und bei III 0,16 %. Eine andere echte Quebrachorinde, die ihrer Borkenschicht nach zur Zeit ihrer Einsammlung älter war als die oben erwähnte I, jedoch gleichfalls eine sehr lichte Farbe und bitteren Geschmack besass, enthielt zwar nicht so viel Stärke als Rinde I, ergab aber einen Alkaloïdgehalt von 1,52 % und ein Extract, das jenem der Rinde I fast gleichwerthig war.

Extractum Secalis cornuti wird, wie Kremel[2]) mittheilt,

1) Pharm. Post 1894. No. 19. 2) durch Pharm. Ztg. 1894, 91.

häufig zu Preisen im Handel angeboten, zu denen es schlechterdings der Pharmakopöevorschrift gemäss und in der von dieser verlangten Beschaffenheit nicht hergestellt werden könne, denn bei der nach der österreichischen Pharmakopöe vorgeschriebenen Ausfällung der Eiweissstoffe mit 99 %igem Alkohol betrage die Ausbeute nur 5—10 %. Nach dem D. A.-B., welches hierzu nur 70 %igen Weingeist vorschreibt, ist sie grösser, weil weniger Eiweissstoffe durch den geringeren Concentrationsgrad des Weingeistes ausgefällt werden. Es gebe aber Extracte, bei denen das Ausfällen der Eiweissstoffe ganz übergangen werde, und es müsse desshalb als unbedingte Forderung für die Werthbestimmung der Mutterkornextracte das Verlangen der Klarlöslichkeit in 70 %igem Alkohol aufgestellt werden.

Die Vorschriften fast sämmtlicher Pharmakopöen zur *Bereitung von Extractum Secalis cornuti* gehen zurück auf das von J. Bonjean 1842 dargestellte Präparat, welches von dem Autor „Ergotin" genannt wurde, welches aber nur eine ganz geringe Menge des wirksamen Mutterkornalkaloïds enthält. Der Hauptbestandtheil dieses Extractes der Pharmakopöen ist die Ergotinsäure, ein Körper, welcher sich im Verdauungskanale zersetzt und unwirksam wird, in die Blutbahn gebracht aber ganz andere Wirkungen als die beabsichtigten auslöst. Mutterkornpulver ist wirksamer als Extract, da bei der Bereitung des letzteren auf die Extraction des Alkaloïds durch Alkohol nicht Rücksicht genommen wird, die Ph. G. II. liess sogar durch Behandeln des fertigen Extractes mit Alkohol und Weggiessen der alkoholischen Lösung das allein wirksame Alkaloïd möglichst entfernen, während die Ph. G. III diesen Fehler durch Zurückgreifen auf die Bonjean'sche Vorschrift wieder gut macht. Die von C. C. Keller[1]) ausgearbeitete Vorschrift der Ph. Helv. III darf dagegen als ein Versuch betrachtet werden, die Ergotinfrage vom jetzigen Standpuncte wissenschaftlicher Arbeiten aus, vor Allem unter Zugrundelegung der Arbeiten von Kobert zu lösen. Dass dieser Versuch befriedigend ausgefallen ist, beweisen jahrelange Erfahrungen des Verfassers. Die Vorschrift zur Darstellung lautet:

1000 Theile Mutterkornpulver werden mit 500 Th. verdünnten Weingeistes gleichmässig befeuchtet und während 12 Stunden in einem gut bedeckten Gefässe stehen gelassen. Das feuchte Pulver wird durch ein Sieb geschlagen und im Percolator mit verdünntem Weingeist völlig erschöpft. Bei richtig geleiteter Percolation ist dieser Punct eingetreten, wenn circa das vierfache bis fünffache an Gewicht des in Arbeit genommenen Mutterkorns abgeflossen ist. Das Percolat wird nun auf 250 Th. eingedampft, wenn möglich im Vacuum, und zwar unter beständigem Rühren. Man setzt dann 250 Th. Wasser hinzu, erwärmt noch kurze Zeit und lässt erkalten, wobei sich ölige und harzige Massen ausscheiden. Man colirt darauf, filtrirt, giebt zu dem klaren, dunkelrothbraun gefärbten Filtrate 50 Th. verdünnte Salzsäure (10 %), schwenkt die Flüssigkeit um und lässt sie 24 Stunden ruhig stehen, wobei sich das Sklererythrin, der Mutterkornfarbstoff, flockig ausscheidet, worauf man filtrirt, auswäscht, zu dem Filtrate 20 Th. kryst. Natriumcarbonat

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. Nr. 14.

ügt und nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf das Gewicht von 150 Theilen eindampft. Es werden endlich 15 Theile Glycerin zugefügt, worauf man bis zu einem Gewichte von 125 Theilen abdunstet. Ein Theil des Extracts entspricht dann acht Theilen Mutterkorn; es ist von dünner, fast flüssiger Consistenz. —

Als ein bedeutender Fortschritt kann die Aufnahme genauer Prüfungsmethoden in die Pharm. Helv. bezeichnet werden, zumal da das Deutsche Arzneibuch nur Anforderungen an die Farbe und klare Löslichkeit des Präparates stellt. Die Pharm. Helv. fordert eine röthlich-gelbe wässerige Extractlösung 1:20 und schwachen Säuregehalt. Fast sämmtliche Präparate des Handels, mit Einschluss des Bonjean'schen Extractes, liefern dunkelbraune Lösungen. Auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid dürfen keine Trübungen entstehen. Vortheilhaft unterscheidet sich das Extract der Pharm. Helv. von denen der übrigen Pharmakopöen. Die letzteren scheiden alle beim Verdünnen von 3 cc der Extractlösung mit 7 cc Weingeist mehr oder weniger flockige Niederschläge ab. Starke saure Präparate, wie das Extr. Secalis corn. fluid. des Deutsch. Arzneibuches, werden in der Weise geprüft, dass man 7 cc Wasser mit 1 cc Mayer'scher Lösung und 2 cc der Extractlösung (1:20) versetzt. Das für Injectionszwecke unbrauchbare deutsche Präparat würde einen Niederschlag geben. Der tropfenweise Zusatz verdünnter Salzsäure bewirkt eine sofortige Trübung resp. Abscheidung eines reichlichen gelbweissen Niederschlages. Schon an der Farbe dieses Niederschlages zeigt das Schweizer Präparat die Anwesenheit von Cornutin in verhältnissmässig reinem Zustand an, die Ergotine anderer Länder geben viel dunklere Präcipitate. Die annähernd quantitative Bestimmung des Cornutins wird durch folgende Prüfungsmethode ausgedrückt:

„10 cc der Extractlösung 1:20 sollen nach dem Ansäuern mit 5 Tropfen verdünnter Salzsäure auf Zusatz von 1 cc Pikrinsäure (1:150) sofort getrübt und nach wenigen Minuten flockig gefällt werden.“

Die Anforderung ist etwas hoch gegriffen. Entweder man nehme eine Extractlösung 1:10 oder verlange nur eine Trübung und erst nach längerer Zeit eine Fällung. Durch diese Methode wird nur das Alkaloïd Cornutin als Cornutinpikrat mit ausreichender Genauigkeit bestimmt. Die Ergotinsäure, resp. ihr alkaloïdisches Spaltungsproduct wird nicht gefällt. Dass die durch Pikrinsäure gefällten Flocken wirklich aus Cornutinpikrat bestehen, wird am einfachsten auf folgende Weise nachgewiesen:

Man bringt in einen schmalen cylindrischen Scheidetrichter von ca. 100 cc Inhalt eine nicht zu kleine Menge, d. h. etwa 5—10 g des Mutterkornextractes, verdünnt es mit 50 cc Pikrinsäurelösung und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf ein reichlicher flockiger Niederschlag entsteht. Schüttelt man nun den Scheidetrichter recht kräftig um, so tritt starke Schaumbildung ein; der Niederschlag hängt sich zum Theil an die Gefässwandungen an; zum grösseren Theil tritt er an die Oberfläche der Flüssigkeit, so dass man die Extractlösung schon nach wenigen Minuten fast ganz klar und vollständig abfliessen lassen kann. Nun giebt man in den Scheidetrichter 50 cc Aether, dann 10 cc Ammoniakflüssigkeit und schüttelt recht kräftig um. Es tritt sofort Lösung des Pikrates ein und das Cornutin geht

in den Aether über. Man lässt die intensiv braunrothe wässerige Lösung abfliessen und wäscht den Aether so oft durch Schütteln mit kleinen Mengen (5—10 cc) Wasser aus, bis die wässerige Flüssigkeit nur noch eine höchst schwache Gelbfärbung zeigt, der Aether aber völlig farblos geworden ist. Man filtrirt die ätherische Lösung durch ein kleines, mit Aether benetztes Filter in ein Kölbchen und destillirt den Aether ab. Den Rückstand löst man in wenig Alkohol, vertheilt die Lösung auf zwei Uhrgläser und lässt sie verdunsten. Den einen Rückstand löst man in etwas concentrirter Schwefelsäure und lässt die Lösung ruhig stehen, worauf nach einigen Stunden eine schöne violette Färbung eintritt. Den anderen Rückstand löst man gleichfalls in concentrirter Schwefelsäure und giebt ein kleines Tröpfchen Eisenchlorid hinzu, worauf beim Umrühren eine intensive, tief orangerothe Färbung eintritt. Beim Stehen nimmt die Randzone eine bläuliche bis bläulichgrüne Färbung an; schliesslich färbt sich die ganze Flüssigkeit violett. —

Zu Injectionszwecken empfiehlt Keller eine Lösung folgender Zusammensetzung: Extr. Secalis corn. Ph. Helv. III 50 T.; sterilisirtes Wasser, Glycerin, von jedem 25 Th. Ein Theil dieser Lösung entspricht vier Theilen Mutterkorn. Der Ansicht Kobert's, dass alle Extractlösungen in relativ kurzer Zeit ihre Wirksamkeit einbüssen, kann Keller nicht beipflichten, nachdem er den Cornutingehalt mehrjährigen Fluid-Extracts aus spanischem Mutterkorn unverändert gefunden hatte. In Bonjean'schem Mutterkornextracte konnte Verfasser nur Spuren von Cornutin nachweisen, von drei Injectionsergotinen des Handels waren zwei alkalisch, das dritte stark sauer, zwei derselben enthielten gar kein Cornutin, das dritte nur Spuren davon. Gestützt auf die Untersuchungen über die Eigenschaften des Cornutins ist es neuerdings möglich geworden, ein Mutterkornextract darzustellen, welches frei von Ergotinsäure ist, dagegen die gesammte Alkaloïdmenge in verhältnissmässig sehr reiner Form enthält.

Fluidextracte. Den Werth der Fluidextracte, welche vor den dicken und trocknen Extracten grade den Vorzug haben sollen, dass bei ihrer Darstellung die Anwendung von Wärme auf das grösstmögliche Minimum beschränkt ist, wird ziemlich beeinträchtigt, wenn — wie es bei einer Anzahl von Vorschriften des Arzneibuches der Fall ist — relativ grosse Mengen des Nachlaufes auch bei den Fluidextracten des Einengens durch Eindampfen bedürfen. Nach O. Linde[1]) beträgt der nach den Vorschriften des D. A. B. gewonnene Nachlauf bei Verwendung von 1 kg Droge

bei Extract. fluid.	Condurango	3650—4150 g
„ „ „	Frangulae	6650—7150 „
„ „ „	Hydrastis	4150—4650 „
„ „ „	Secal. cornuti	2650—3150 „

Da diese Mengen (bis zu 7 l) auf 150,0 g oder noch weniger eingedampft werden müssen, so sind die Bestandtheile derselben allerdings der Zersetzung stark ausgesetzt, wennschon der im Vorlauf enthaltene Theil der Extractivstoffe vor der Behandlung durch Hitze bewahrt bleibt. Die Frage nun, wie viel der wirksamen Substanzen im Vorlauf und wieviel im Nachlauf enthalten ist, beantwortet Linde nach angestellten Versuchen dahin, dass

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 56.

$^2/_3$ der Bestandtheile der zersetzenden Wirkung der Wärme ausgesetzt zu werden pflegt, da der Verdampfungsrückstand im Nachlauf bis zur doppelten Menge wie im Vorlauf betragen kann.

Gleichzeitig schwankt ja, wie bekannt, der Verdampfungsrückstand der Fluidextracte, trotz des Einstellens auf das Gewicht der angewendeten Droge, bedenklich. Dies rührt theils von dem verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt der Drogen, theils von dem wechselnden Gehalt derselben an Extractivstoffen, theils aber davon her, dass sich ein Theil der letzteren beim Mischen des Vorlaufes mit dem eingedampften Nachlauf ausscheidet. In käuflichen Fluidextracten wurde der Gehalt an Verdampfungsrückstand wie folgt gefunden bei:

Extr. fluid.	Cascarae	zu 18,04 %	bis 32,92 %
„ „	Condurango	„ 8,9 „	„ 19,91 „
„ „	Frangulae	„ 11,3 „	„ 21,82 „
„ „	Hydrastis	„ 11,68 „	„ 21,60 „
„ „	Secal. cornuti	„ 12,02 „	„ 18,47 „

Es ist daher nicht unangebracht, dass Linde Fluidextracte in den Handel bringt, welche unter völliger Vermeidung der Anwendung von Wärme hergestellt und so gut es geht auf einen gleichbleibenden Gehalt von wirksamen Stoffen eingestellt sind. Dieselben entsprechen zwar nicht dem Arzneibuch, sind den nach diesem bereiteten aber vorzuziehen. Erreichbar ist die Herstellung solcher Fluidextracte nur im Grossbetrieb, wenn man die Extraction der Drogen stets mit dem Nachlauf früherer Extractionen vornehmen kann. Dieses Vorgehen aber hat wiederum die Nothwendigkeit der Einstellung eines bestimmten Gehaltes zur Folge und der Uebelstand hierbei ist nur, dass einwandfreie Kriterien für die Feststellung des Gehaltes an wirksamen Bestandtheilen bei vielen Drogen fehlen, weil die Natur der wirksamen Bestandtheile in ihrer Gesammtheit therapeutisch und chemisch häufig noch sehr der Aufklärung bedarf. Es lässt sich daher bis jetzt nur annähernd das gewünschte Ziel der Gehaltseinstellung bezw. Wirksamkeitsübereinstimmung auch bei den Fluidextracten erreichen.

Die *Dr. Linde'schen Fluidextracte* bespricht G. Vulpius[1]). Linde hat ermittelt, wieviel Verdampfungsrückstand ein unter vollständiger Erschöpfung der Droge auf einem beliebigen Wege hergestelltes Fluidextract 1 = 1 im Durchschnitt bei Benutzung lufttrockener Droge überhaupt geben kann. Er fand denselben bei Cascara Sagrada = 28 %, bei Condurango = 20 % einschliesslich 2 % Glycerin, bei Frangula = 20 %, bei Hydrastis = 22 %, bei Secale cornutum = 16 % durchschnittlich. Nun stellt Linde auf Grund dieser Ergebnisse Fluidextracte mit genau diesem Trockensubstanzgehalt auf ganz kaltem Wege her mittels eines Repercolationsverfahrens, wobei zuerst nur so lange mit dem vom Arzneibuche vorgeschriebenen Ausziehmittel percolirt wird, bis die Gesammtmenge des Percolates eben jenen Trockensubstanzgehalt

1) Pharm. Centralh. 1894. 55.

zeigt. Von dem, was jetzt noch nachläuft, wird der erste Theil zur Durchfeuchtung neuer Drogenmengen, der Rest zur eigentlichen Percolation der letzteren verwendet, wobei wieder ebenso, wie oben beschrieben, verfahren wird. Aus dieser kurzen Schilderung ergeben sich sofort die Vortheile und Nachtheile des Verfahrens von selbst. Die ersteren bestehen darin, dass man stets Fluidextracte gewinnt, von denen nicht nur 1 g einem Gramm der ausgezogenen Droge, sondern einem Gramm einer Droge vom gleichen, d. h. von dem ermittelten Durchschnittsgehalte an ausziehbaren Stoffen entspricht. Ferner ist die Gesammtheit der letzteren von jeder Einwirkung der Wärme verschont, die volle Wirksamkeit derselben daher erhalten geblieben. Dagegen ist ein ausgesprochen schwacher Punct des Verfahrens, dass es eben nur im Grossbetriebe verwendbar ist. Man steht also wieder einmal vor der leidigen Wahl zwischen dem selbstbereiteten guten und dem von der Fabrication gelieferten besseren Präparate. Man hat aber kein Recht, das letztere abzulehnen, vorausgesetzt, dass in nicht allzu schwieriger Weise jederzeit der Beweis erbracht werden kann für die richtige Beschaffenheit. Es genügt nicht, wenn nach einem bestimmten Verfahren ein vorzügliches Fluidextract im Grossen hergestellt werden kann, sondern es muss der Weg angegeben werden, auf welchem sich erkennen lässt, dass das gekaufte Präparat nicht nur die angegebene Menge Trockensubstanz, sondern auch die entsprechende Menge wirksamer Stoffe in einer durch Wärme nicht geschädigten Form enthält. Mit einem Worte, die Prüfung der Fluidextracte muss, wie diejenige der galenischen Präparate überhaupt, weiter ausgebildet und durch die Pharmakopöen vorgeschrieben werden.

Wenn man, wie Linde befürwortet, die Fluidextracte auf ihren Gehalt an Verdampfungsrückstand einstellen soll, so ist es natürlich von höchster Wichtigkeit, den eventuellen Glyceringehalt dieser Präparate in Rücksicht zu ziehen, denn von zwei Fluidextracten kann nur dann das den grösseren Rückstand gebende das wirksamere sein, wenn ein Zusatz von Glycerin, Zucker, Dextrin u. a. als völlig ausgeschlossen gelten kann. Ausserdem spielt die Menge des Glyceringehaltes schon um deswillen eine grosse Rolle, weil das D. A.-B. bei Extr. fluid. Condurango die Verwendung von Glycerin, nicht aber die Menge desselben vorschreibt. Ohne gegen den Text des D. A.-B. zu verstossen, kann nach Linde sowohl ein Condurangofluidextract von 2 % als auch von 10 % Glyceringehalt dargestellt werden. O. Linde[1]) hat gefunden, dass sich zur *Bestimmung des Glyceringehaltes in Fluidextracten* weder die Hager'sche noch die von Proskauer für Süssweine angegebene Methode eigne, weil die übrigen Bestandtheile der Fluidextracte Fehlerquellen beider Methoden bedingen. Als empfehlenswerth beschreibt Linde nun folgendes von ihm aufgestellte Verfahren:

---

1) Pharm. Centralh. 1894. 39.

10,0 g Fluidextract werden auf die Hälfte eingedampft, der Rückstand in 50 cc Wasser gelöst und unter Umrühren tropfenweise Bleiessig hinzugefügt, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absetzen wird filtrirt und der Niederschlag gewaschen, das Filtrat mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und mit einer concentrirten Lösung von Phosphorwolframsäure versetzt, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absetzen wird abermals filtrirt, nachgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge neutralisirt, zur Sirupsdicke eingedampft, mit 30 cc eines Gemisches aus gleichen Volumtheilen absoluten Alkohol und Aether aufgenommen, filtrirt, mit jenem Gemisch nachgewaschen und das Filtrat bis zum constanten Gewicht eingedampft. Der Rückstand ist reines Glycerin. Der darin enthaltene Farbstoff kann durch Thierkohle entfernt werden. Beim Entfernen des letzten Wassers aus dem Glycerin sollen wegen der theilweisen Flüchtigkeit desselben nicht offene Schalen, sondern langhalsige Kölbchen verwendet und diese Procedur im Wassertrockenschrank vorgenommen werden. Der Glycerinverlust beim Arbeiten soll dann auf 5—6% eingeschränkt werden können. — Zur Feststellung der Identität des abgeschiedenen Glycerins empfiehlt Linde; I. nach Hager Alkalischmachen mit Natriumcarbonat, Eintragen in Boraxpulver auf einem Uhrglas und Erhitzen am Platindraht, wobei Grünfärbung auftritt, oder II. rothes Lackmusfliesspapier wird mit concentrirter Boraxlösung eingetrocknet und dann die obengenannte schwach alkalische Glycerinlösung darauf gebracht, wobei das blau gewordene Lackmuspapier sich wieder roth färbt, endlich III. man löst den Glycerinrückstand in Wasser, giebt zu der Lösung $^1/_3$ Vol. Benzoylchlorid und etwa das doppelte Volum Natronlauge und schüttelt damit einige Zeit, wobei sich Benzoësäureglycerinäther ausscheidet.

Interessant sind die Versuche von Bedall jun.[1]) betreffend die *Herstellung der Fluidextracte* gänzlich auf kaltem Wege nach der Linde'schen Methode im Kleinen, d. h. im Apothekenlaboratorium. Während man bisher annahm, dass eine solche durch Repercolation an Stelle des Eindampfens bewirkte Anreicherung der Extractbrühen nur im Grossbetriebe durchzuführen sei, fand Bedall, dass dieselbe auch im Apothekenlaboratorium, allerdings nicht gewinnbringend, aber dennoch ausführbar sei, und zwar verhältnissmässig leicht bei Hydrastis, schwerer bei Sagrada und Condurango, kaum aber bei Chinarinde. Bedall lässt es unentschieden, ob die auf kaltem Wege dargestellten Fluidextracte haltbarer seien als heiss bereitete, doch bietet die Darstellung auf kaltem Wege den Vortheil, dass das Eindampfen entbehrlich ist, dass ein Extract von bestimmtem Gehalt gewonnen wird und dass weniger Alkohol zur Erschöpfung erforderlich ist. Jedenfalls müsste das Arzneibuch, wenn es die Fluidextracte beibehalten will, auf ihre Herstellung und Prüfung mehr Gewicht legen.

Die *Niederschläge in den Fluidextracten und deren Vermeidung* hat P. Fels[2]) eingehend studirt. Er betrachtet die Fluidextracte als gesättigte bezw. übersättigte Lösungen von wirksamen Arzneistoffen. Derartige Lösungen sind natürlich sehr empfindlich; schon ein verhältnissmässig geringer Temperaturunterschied kann das Auskrystallisiren oder die Abscheidung des einen oder des anderen Bestandtheiles bewirken, wodurch natürlich die Zuver-

1) Apoth. Ztg. 1894, 457; Pharm. Ztg. 1894. 385. 2) Journ. der Pharm. von Elsass-Lothr. durch Pharm. Ztg. 1894. 431.

lässigkeit des Medicamentes in hohem Grade beeinträchtigt wird. Auch das langsame Verdunsten der angewendeten Lösungsmittel kann derartige Veränderungen hervorrufen, wenigstens hat Fels beobachtet, dass Fluidextracte in gefüllten und gut verschlossenen Gefässen sich lange Zeit klar und unverändert erhielten, sehr bald aber trübe wurden, nachdem die Flaschen mehrere Male geöffnet worden waren. Er führt dies auf die geringe Oberflächenverdunstung der angewendeten Lösungsmittel und auf den Einfluss des Luftsauerstoffes zurück. In grösserem Maasse als die genannten äusserlichen Einwirkungen bedingen jedoch die chemischen Veränderungen innerhalb der Fluidextracte hin und wieder auch eine Veränderung ihrer physikalischen Eigenschaften. Die organischen Säuren, die in allen Fluidextracten zu finden sind, und ihre Salze, die Entstehung verschiedener Ester und anderer complicirter Verbindungen usw. bilden ohne Zweifel die hauptsächlichste Veranlassung zur Bildung unlöslicher Niederschläge, wenn auch letztere in vielen Fällen von indifferenten schwer löslichen Stoffen herrühren. Je stärker der zur Extraction verwendete Alkohol war, um so weniger indifferente, sich später leicht abscheidende Stoffe werden die Fluidextracte enthalten. Es empfiehlt sich desshalb die Anwendung von absolutem Alkohol überall da, wo das wirksame Princip der zur Verarbeitung kommenden Droge in Alkohol löslich ist. In allen anderen Fällen ist es nöthig, die Stärke des zu verwendenden Spiritus genau der Löslichkeit der zu extrahirenden Stoffe anzupassen. Kennt man die in Frage kommenden Lösungsverhältnisse nicht, so empfiehlt Fels, dieselben vor der Darstellung von grösseren Vorräthen durch praktische Versuche festzustellen. Bei Drogen, welche Adstringentia enthalten, z. B. Tannin u. dergl., ist ein Zusatz von Glycerin anzurathen, auch überall da, wo sich zufolge der zur Extraction gelangten gerbstoffhaltigen Materialien leicht gelatinöse Massen ausscheiden. Ist bei der Darstellung solcher Extracte das Lösungsmittel von Anfang an nicht ganz passend gewählt, so lässt sich dieser Fehler hinterher nicht wieder gut machen. Es kommen aber auch gelatinöse Ausscheidungen vor, die sich auf einen Gehalt von Pectinstoffen in den Rohmaterialien zurückführen lassen. In solchen Fällen genügt meist ein einmaliges vorsichtiges Erhitzen, besonders oft ist dies bei Extr. fluid. rad. Senegae nothwendig. Auch bei stark schleimhaltigen Extracten zeigen sich häufig ähnliche Absonderungen, doch würde hier durch Erhitzen nichts zu bessern sein, da diese Trübungen meist nur durch allmälige Verdunstung des Alkohols entstanden sind. Durch vorsichtiges Ersetzen des letzteren erhält man leicht wieder klare Extracte. Setzt man aber zu viel Alkohol hinzu, so wird das Uebel schlimmer, da sich dann in den meisten Fällen sämmtliche Schleimsubstanzen ausscheiden und nicht wieder in Lösung zu bringen sind. — Es empfiehlt sich also erstens eine möglichst zweckmässige Auswahl in Bezug auf die Art und die Stärke der zu verwendenden Lösungsmittel, wenn man klare und haltbare Fluidextracte erzielen will, zweitens aber ist es auch

nothwendig, dass die Extracte in vollen, gut verstöpselten Flaschen. vor Licht und Luft geschützt und bei möglichst gleichmässiger, mittlerer Temperatur aufbewahrt werden.

In einer ausführlichen Mittheilung erörtert F. Ranwez[1]) die Vortheile, welche sich bei *Verwendung der Fluidextracte zur Darstellung von Sirupen* ergeben. Abgesehen von wenigen Vorschriften, die hie und·da in Fachschriften auftauchten, sind nur zwei Arbeiten erwähnenswerth, welche sich mit diesem Gegenstande befasst haben. In der ersten schlägt Hückel (Jahresber. d. Ph. 1882, 726) eine allgemeine und gleichmässige Darstellung vor. In der zweiten giebt Mrask (Ph. Post 1889, 763) verschiedene Bereitungsweisen an, bei welchen erwähnenswerth ist, dass die durch Abdampfen verloren gegangenen aromatischen Stoffe künstlich wieder ersetzt werden sollen. Ranwez bemerkt, dass sich beide Arbeiten nicht genügend an die Pharmakopöevorschriften halten, dass ferner die Aufstellung einer einzigen Bereitungsweise in Anbetracht der Vielseitigkeit der officinellen Vorschriften unmöglich sei. Er giebt für die Herstellung der Fluidextracte folgende Grundregeln: 1. Ein mit Fluidextract hergestellter Sirup soll identisch sein mit dem nach der Pharmakopöe bereiteten. 2. Glycerinzusatz behufs Conservirung ist als ungesetzlich zu verwerfen. 3. Zusatz antiseptischer Substanzen ist zu verbieten. — Obgleich verschiedene Fluidextracte ziemlich concentrirt hergestellt werden können, ist es im Interesse der Gleichmässigkeit und der sicheren Dosirung wünschenswerth, dieselben so zu bereiten, dass auf 900 g Sir. spl. 100 g Fluidextract kommen. Die verschiedenen in der Arbeit einzeln aufgeführten Vorschriften gehören nicht in den Rahmen dieses Referates, da denselben die Anforderungen der belgischen Pharmakopöe zu Grunde gelegt sind, doch soll die vom Verf. vorgeschlagene Gruppirung nicht unerwähnt bleiben. Je nach der Bereitungsweise unterscheidet derselbe verschiedene Arten von Fluidextracten: 1. Mit Zuckerzusatz hergestellte, 2. durch Maceration erhaltene, 3. Durch Infusion erhaltene, 4. durch Maceration und Destillation bereitete, 5. Solche, deren complicirte Zusammensetzung in jedem einzelnen Falle eine besondere Bereitungsweise erfordert. Zur Conservirung der Extracte empfiehlt es sich, dieselben zu sterilisiren und in kleinen, 60—100 g fassenden Gläsern aufzubewahren. Der letzte Theil der Arbeit handelt von der Prüfung der Fluidextracte. Verf. verkennt die Schwierigkeiten einer solchen nicht und empfiehlt die Extracte, wenn irgend möglich, selbst darzustellen; wenn dieses nicht angängig, so schlägt er vor, neben etwaiger Gehaltsbestimmung wirksamer Stoffe und etwaigen Identitätsreactionen das spec. Gewicht, das Trockenextract und die Aschenmenge zu ermitteln.

Extractum Viburni prunifolii fluidum aus der Wurzel- und Zweigrinde ist von dunkelbrauner Farbe, besitzt einen schwach

---

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1894, 36.

säuerlichen Geruch und nicht unangenehmen, bitterlichen an Baldrian erinnernden Geschmack[1]).

Pulpa Tamarindorum cruda. Zur Bestimmung der beigemengten Kerne bringt man nach E. Dietcrich[2]) 200 g Mus in eine gewogene Porzellanschale, befreit denselben von den Kernen und stellt den Gewichtsverlust fest. Zur Bestimmung der Extractausbeute arbeitet man 100 g kernfreien Mus mit 400 cc Wasser in einer Schale unter Erhitzen auf dem Dampfbade gehörig durch, lässt absitzen und giesst die Lösung vom Bodensatz in einen Literkolben. Man wiederholt dieses Verfahren noch einige Male mit kleineren Wassermengen und füllt den Kolben schliesslich bis zur Marke auf. 20 cc der filtrirten Lösung, = 2 g Mus, dampft man in einer gewogenen Schale ein und trocknet bis zum gleichbleibenden Gewicht. — *Pulpa Tamarindorum depurata.* Zur Bestimmung der Cellulose verfährt man in folgender Weise: Man löst 2 g in 50 g heissem Wasser, lässt erkalten, spült in ein 200 cc Kölbchen und füllt zur Marke auf. Man filtrirt die Lösung durch ein trocknes, gewogenes Filter in ein trocknes Gefäss und stellt das Filtrat zurück. Den Rückstand wäscht man mit heissem Wasser gut aus, trocknet bei 100° C., wägt und berechnet auf bei 100° getrocknete Substanz. Der Gehalt an Cellulose wurde zu 2,5 % bis 3,5 % ermittelt. Zur Säurebestimmung versetzt man 100 cc Filtrat mit einigen Tropfen Phenolphthaleïnlösung und titrirt mit $^{1}/_{2}$-Normal-Kalilauge. Die Säure berechnet man auf Weinsäure. Das deutsche Arzneibuch lässt 2 g Mus mit 50 cc heissem Wasser schütteln und von dem Filtrate 25 cc mit Normal-Kalilauge titriren. Verfährt man nach Dieterich's Angaben, so ist die Endreaction viel deutlicher. Hierdurch und durch die Verwendung von $^{1}/_{2}$-Normal-Lauge werden die Fehlergrenzen kleiner.

Succus Liquiritiae depuratus. Zur Beobachtung des Verhaltens einer mit Chlorammonium versetzten Lösung verfährt man nach E. Dieterich[3]) folgendermaassen: 2 g Succus Liquiritiae löst man in 10 g Wasser und versetzt die Lösung mit 1 g Chlorammonium. Nach zwei Stunden darf sich nur ein sehr geringer Bodensatz gebildet haben.

Gelatinae (Leime).

Die hauptsächlichsten Erfordernisse für einen guten *Zinkleim* sind die, dass er schon bei mässigen Wärmegraden flüssig wird, dass er recht rasch fest wird und dass er möglichst contractil sei. Auf diese Eigenschaften hin prüfte M. Hodara[4]) zunächst die am häufigsten gebrauchten Leimarten (Gelatina Unna, Gelatina mollis Mielck, Gelatina dura Mielck, Gelatina mollis Beiersdorf, Gelatina dura Beiersdorf, Gelatina dura Unna) und gelangt zu dem Ergebniss, dass alle angeführten Formeln insofern mehr oder

---

1) Mittheilung von E. Merck in Darmstadt. 2) Helfenb. Annal. 1893. 3) Helfenb. Annal. 1893. 4) Monatsh. f. pract. Dermat. 1894. XVIII. No. 5.

weniger mangelhaft sind, als sie sämmtlich nicht allen Anforderungen an ein gutes Präparat entsprechen. Für einen weichen Leim giebt Verfasser endlich folgende Vorschrift: Aq. dest. 55,0, Gelatin. 12,5, Glycerin. 12,5, Zinc. oxyd. 20,0. Dieser Leim schmilzt bei 37,75°, erstarrt bei 28° und besitzt eine Contractilität von 16 mm (für ein Stäbchen von 10 cm Länge innerhalb 5 Tagen). Für einen harten, recht contractilen Leim dient folgende Formel: Aq. dest. 50, Gelatin. 15, Glycerin. 10, Zinc. oxyd. 25. Dieser Leim schmilzt bei 38,75°, erstarrt bei 31° und erreicht eine Contractilität von 22 mm. Wo der Zinkleim weniger contractil zu sein braucht, nimmt man noch besser 15 Th. Glycerin für diese beiden Formeln, unter entsprechender Verringerung der Menge des Zinkoxyds. Für die Armenpraxis und Poliklinik kann auch folgende Formel dienen: Aq. dest. 50, Gelatin. 10, Glycerin 10, Zinc. oxyd. 30.

Infusa.

Zur *Conservirung von Infusen* empfiehlt White einen Zusatz von Chloroform; es unterliegt gar keinem Zweifel, dass dem Chloroform diese nicht mehr unbekannte Wirkung zukommt, und man wird auch in manchen Fällen davon mit Vortheil Gebrauch machen können. Nicht befürworten kann man aber den Vorschlag White's, concentrirte Infuse mit Chloroform zu conserviren und beim Gebrauch mit Wasser entsprechend zu verdünnen, da wir die Ansicht vertreten, die Infuse seien in jedem einzelnen Falle frisch zu bereiten[1]).

Um *Altheeauszüge haltbar zu machen,* wird empfohlen[2]), dem mit gut gewaschener Altheewurzel kalt angesetzten Decoct einige kleine Stückchen Süssholzwurzel (!? Red.) zuzusetzen, das Filtrat in kleine Gläser zu füllen, diese im Wasserbade zu sterilisiren, zu verkorken und die Stopfen mit Paraffin zu überziehen. Dasselbe Verfahren soll auch für Altheesirup anwendbar sein.

Infusum lichenis islandici. Vorschrift nach v. Oefele[3]). Lichenis islandicis 20,0. Ammonii carbonici 1,0. Aqua fervidae 200,0. Macera per horae dimidiam partem, perfice una ebullitio, cola, adde ad colaturam Alcoholi absoluti 70,0. Repone per tempus quantum satis; decantha, adde Succi Liquiritiae 30,0. M. D. S. Ein- bis dreimal täglich je 1/2 Stunde vor Mahlzeiten je einen bis zwei Esslöffel bei Phthise, Chlorose und ähnlichen Leiden.

Liquores.

Liquor Ammonii anisatus. Die Commission des deutschen Apothekervereins[4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches brachte für den letzten Absatz folgende Fassung in Vorschlag:

1) Pharm. Centralh. 1894. 311.
2) Pharm. Ztg. 1894, 784.
3) Aerztl. Rundsch. 1893. 677.
4) Apoth. Ztg. 1894. 610.

Anisölhaltige Ammoniakflüssigkeit sei klar und „farblos oder von blassgelber" Farbe.

Liquor ferro-mang. saccharati, enth. 0,6 % Eisen und 0,1 % Mangan, stellt P. Gerhard[1]) wie folgt dar:

300,0 Sir. ferri oxyd. sacch. (s. unter Sirupi).
50,0 Sir. mang. oxyd. sacch. (desgleichen).
470,0 Aqu. dest.
100,0 Cognac
75,0 Spiritus v. 90 %.
8,0 Tinct. aurant. cort.
1,0 „ arom.
1,0 „ cinnam. ceyl.
1,0 „ vanillae
gtts 5 Aeth. acet.
Summa 1 k.

Der Liquor ist klar, haltbar, von schön brauner Farbe und sehr angenehmem Geschmack und dem Helfenberger Präparat durchaus gleich.

Liquor Kalii arsenicosi. Um die alkalische Reaction dieses Präparates zu vermeiden, schlägt Garraud[2]) vor, 10,0 g Arsenigsäureanhydrid in 145 cc Normalätzkalilauge zu lösen und darauf 813,0 cc Wasser und 30,0 cc Spirit. Melissae hinzuzusetzen. Ueber Darstellung von Liquor Kalii arsenicosi s. auch S. 280.

Linimenta.

Linimentum saponato-camphoratum (Opodeldoc) soll nach Endlicher[3]) ohne jede Feuersgefahr dargestellt werden, indem man die Seife (am besten Sapo venet. und Sapo sebaceus zu gleichen Theilen) zuerst in etwas Wasser löst und dann diesen Seifenleim mit 95 %igem Alkohol im Wasserbade mischt. In dem starken Alkohol müsste bei der Darstellung nach dem D. A.-B. der Kampher zuerst gelöst sein.

Mucilagines.

Zur *Conservirung von Gummi- und Traganthschleim* empfiehlt Lucas[4]) zu deren Bereitung ein Wasser zu verwenden, welches vorher mit Tolubalsam gekocht wurde. Ein mit solchem Tolubalsamwasser hergestellter Gummischleim besitzt etwas dunklere Farbe und schwachen Geruch nach Tolubalsam, soll sich aber monatelang gut halten.

Olea.

Zur *Bereitung eines 50 %igen Oleum cinereum,* welches Claessen[5]) bei Behandlung von Syphilis in Form der Injection anwendet, wird zunächst ein Ungt. ciner. lanolinat. forte dargestellt. Lanolini anhydric. 15,0; solve in Chloroform q. s. ad. perfectam solutionem (50,0); evapora Chloroformium in mortario amplo perpetua agitatione, tam diu ut sit pondus remanentiae

---

1) Apoth. Ztg. 1894. 624. 2) durch Pharm. Ztg. 1894. 753. 3) durch Pharm. Ztg. 1894. 101. 4) durch Pharm. Centralh. 1894. 312. 5) Therap. Monatsh. 1894. No. 10.

30,0, tam adde: Hydrargyri vivi depur. 30,0, conteratur lente usque ad evaporationem Chloroformii et perfectissimam extinctionem hydrargyri. Aus dieser Grundsalbe wird das Oel nach folgender Formel dargestellt: Ungt. ciner. lanolinat. fort. 9,0, Ol. amygdal. opt. (s. Ol. Oliv. rec.), 3,0. Der Quecksilbergehalt eines cc des 50 %ig. Ol. ciner. beträgt 0,855 g, oder in Sublimat umgerechnet 1,154 g. Das Präparat ist im gewöhnlichen Zustande starr. Zum Gebrauche erwärmt man dasselbe am besten in einem Gefässe mit Wasser von ca. 24° C., schüttelt es ordentlich, wenn es dickflüssig geworden ist, und saugt die über einer Weingeistflamme erwärmte Spritze voll. Bei jedem Neufüllen des letzteren ist das Oel gut umzuschütteln. Nach dem Gebrauche lässt man es in kaltem Wasser schnell erstarren.

Pastae.

Bassorinpaste nach Elliot[1]). Bassorin (Traganthpulver) 48,0, Dextrin 25,0, Glycerin 10,0. Zuckersirup q. s. u. f. 100. Besitzt die Paste nicht genügende Klebkraft, so kann man 5—10 % Amylum oder Zinkoxyd zusetzen. Die Bassorinpaste hat sich nach des Verfassers Angaben in der Behandlung der Hautkrankheiten gut bewährt, nur empfiehlt er, die Paste nicht im Sommer anzuwenden, da sie eine unangenehme Empfindung auf der Haut verursacht.

Pastilli. Tablettae.

Roennefahrt[2]) beanstandet die im Nachtrage zum D. A.-B. gegebene *Vorschrift zur Bereitung der Sublimatpastillen* in mehrfacher Hinsicht. So sei u. a. die Menge und Art der Anilinfarbe genau anzugeben, letztere namentlich desshalb, weil eine ganze Anzahl derselben sich mit Sublimat zersetzt. Was die Form der Pastillen betreffe, so sei bisher eine solche üblich gewesen, welche bei gleicher Grundfläche eine verschiedene Höhe des Cylindermantels zeigte, so dass die kleinen Pastillen die halbe Höhe der grossen besassen. Dieselbe gestattete, in einer Maschine beide Sorten Pastillen anzufertigen, während in Zukunft je eine Maschine für beide Formen nöthig sein wird. Noch viel unzweckmässiger aber sei es, dass jede Pastille das Wort „Gift" eingepresst tragen muss. Ebenso gut könne man verlangen, dass auf jeder Stange Kalium cyanatum, auf jedem Stück Quecksilberchlorid, ihrer Gefährlichkeit wegen, um Verwechslungen zu vermeiden, dieselbe Bezeichnung angebracht sein müsse. Die Stempel für die Maschinen zur Herstellung der Sublimatpastillen müssen natürlich aus Holz oder Horn bestehen. Wenn nun bisher die scharfen Ränder des Stempels sich abgeschliffen hatten, so genügten ein paar Striche mit der Feile, um dieselben wieder in Stand zu setzen. Trägt derselbe aber jetzt auf seiner Unterseite die Auf-

1) Durch Deutsche Med.-Ztg. 1894, 450.
2) Pharm. Centralh. 1894, 10.

schrift „Gift", so würden Reparaturen durch den Stempelschneider gar nicht mehr aufhören. Auch sei die Bodenfläche viel zu klein, um den Aufdruck deutlich erscheinen zu lassen, und könne die Grösse der Buchstaben für das Wort „Gift" nur wenige Millimeter betragen. Die Druckfläche werde aber ausserdem durch ein die Feuchtigkeit anziehendes, feinkörniges, zusammengepresstes Salzgemenge gebildet, auf welchem das in so kleiner Schrift ohne farbigen Contrast eingepresste Wort „Gift" kaum leserlich sein werde. Vollends beim Aufbewahren der Pastillen in einem grösseren Glase à 100, resp. 1000 Stück, beim Bezug durch die Post u. s. w., dürfte die Aufschrift bald ganz verschwinden. Das Einwickeln jeder einzelnen Pastille in bedrucktes Papier endlich sei eine allzu zeitraubende und noch dazu überflüssige Arbeit. Auch sei zu erwägen, dass Sublimat, längere Zeit in Papier aufbewahrt, zweifellos einer theilweisen Zersetzung unterliegt. Durch alle diese Umständlichkeiten erübrige sich aber keineswegs die für die Abgabe von directen Giften vorgeschriebene Art der Verpackung. Man sollte vielmehr glauben, dass die bisherige Art, kleine Mengen lose in Glasflaschen, gut verschlossen und auf dem Glase ausser der Signatur mit „Gift" und „Vorsicht" und Kreuz versehen zu dispensiren, allen Ansprüchen des Medicinalverkehrs genüge. Anstatt der angeblich gefährlichen, der Verwechslung mit anderen Pastillen unterliegenden Form, würde aber die neue Form wiederum eine den Zuckerstängelchen sehr ähnliche werden.

Henning[1]) veröffentlicht einen Fall, wo er Sublimatpastillen in den Händen eines Privaten fand, und zeigt nochmals auf das gefährliche Wesen dieses Präparates. Er schlägt vor, die Pastillen, statt wie bisher mit Eosin, mit einem blauen Farbstoff zu färben, um möglichst die Verwechslung mit Arzneien zum innerlichen Gebrauch oder mit Bonbons auszuschliessen.

Zweckmässiger als die von Henning vorgeschlagene Blaufärbung scheint H. Werner[2]) die Färbung mit Malachitgrün zu sein. Die Pastillen selbst werden sehr unansehnlich missfarbig, während die Lösung grün bleibt. Zur äusseren Ausstattung der Pastillen würde sich ausserdem Einwickeln einer jeden Pastille in schwarzem, mit „Gift und Todtenkopf" in weiss bedrucktem Papier empfehlen.

Die Actiengesellschaft von Sauter's Laboratorien in Genf bringt *Sublimatpastillen* in der oben erwähnten Form als 8seitige Säulchen in den Handel, welche, wie der Nachtrag zum Deutschen Arzneibuch verlangt, doppelt so lang als dick sind und an einer der Längsseiten die Aufschrift „Gift" tragen. Sie entsprechen also den gestellten Anforderungen vollständig, ferner sind sie gut dosirt und lösen sich rasch in Wasser. — Als Neuigkeit liegen von derselben Firma auch noch Sublimatpastillen von anderen Formen und in verschiedener Färbung (roth, gelb, blau, grün) vor: Sublimatpastillen in Form dünner, flacher Tabletten mit einer rinnenförmigen, quer verlaufenden Vertiefung in der Mitte der einen

1) Apoth. Ztg. 1894. 563. 2) Pharm. Ztg. 1894. 476.

Seite; diese Pastillen können deshalb leicht in zwei gleiche Theile zu je 0,5 g zerbrochen werden. Ausser Sublimatpastillen der früher allgemein üblichen Formen mit aufgepresstem „Todtenkopf" fertigt die Firma auch noch Sublimatpastillen in Würfelform mit aufgepresster Bezeichnung 1,0 g oder 0,5 g; die Würfelform beansprucht am wenigsten Raum. Eine andere Form sind Sublimatpastillen von gewöhnlicher Gestalt, in welche auf einer Seite eine Höhlung eingepresst ist, wodurch behufs schnelleren Auflösens eine Vergrösserung der Oberfläche erzielt wird [1]).

Die in dem Nachtragsentwurf in Vorschlag gebrachte Form der *Sublimatpastillen* ist auch von der Münchener Adlerapotheke, welche nach Angabe Angerer's die ersten Pastillen dieser Art herstellte, anstatt der früheren Pastillenform angenommen worden. Die Stengelchen sind von rother Farbe, doppelt so lang als breit, tragen die Aufpressung Gift auf der Kopfseite und sind zu je 10 Stück in entsprechend signirten Glastuben verpackt. Ausländischen Fabricaten gegenüber sollen diese Pastillen sich durch tadellose Löslichkeit auszeichnen, während rothe Sauter'sche Pastillen in 100 Th. Wasser gelöst bei mehrtägigem Stehenlassen eine Ausscheidung von Quecksilber zeigen sollen. Die Ursache hierzu soll in der Darstellungsweise liegen. Man schreibt hierüber [2]): „Die Sauter'sche Actiengesellschaft betreibt die Darstellung der Sublimatpastillen mit ganz neuen Maschinen und arbeitet die Pastillen bonbonartig; jedoch haben dieselben bei dieser Bereitungsweise einen Feuchtigkeitsgehalt, welcher durch Trocknen eingeschränkt werden muss, und bei dieser Gelegenheit tritt durch Erhitzen und theilweise durch die unzweckmässigen Metallformen eine Zersetzung ein."

Sauter's Laboratorien Actiengesellschaft treten dieser Beurtheilung ihrer Sublimatpastillen entgegen; richtig sei nur, dass sich ihre Pastillen etwas weniger schnell lösen, die Zeitdifferenz ist aber so gering, dass sie nicht wesentlich in Betracht kommt [3]).

Bei den Sublimatpastillen von Remmler (Berlin) ist die Giftsignatur nicht in die Masse gepresst, sondern unter Hinzufügung eines Todtenkopfes aufgedruckt und zwar in schwarz [4]).

Antiseptische, alkalische Pastillen. Zur Behandlung von chronischem Nasenkatarrh empfiehlt Tilley die von der Firma Burroughs & Wellcome in London in den Handel gebrachten Pastillen (Tabloids), welche je 0,75 g Natriumcarbonat, 0,1 g Natriumchlorid und 0,1 g Phenol enthalten. Die Pastillen sind leicht in Wasser löslich und sogar hygroskopisch, so dass sie in gut verkorkten Fläschchen aufbewahrt werden müssen [5]).

Zur Herstellung sterilisirter physiologischer Kochsalzlösungen zu Kochsalzinfusionen am Krankenbette empfiehlt J. Schwalm [6]) *Kochsalzpastillen;* dieselben sind 3 g schwer und werden mit Hilfe von etwas Dextrin hergestellt, dann längere Zeit bei 100° aus-

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 479. 2) Pharm. Ztg. 1894. 728. 3) ebenda 753. 4) Pharm. Ztg. 1894. 612. 5) Durch Pharm. Centralh. 1894, 652. 6) Pharm. Ztg. 1894. 126.

getrocknet und endlich in dem zur Verpackung bestimmten Glasröhrchen bei 130° in trockener Hitze sterilisirt. Zwei Stück sind nöthig zur Herstellung eines Liters 0,6 %iger Kochsalzlösung.

In einem Vortrage „Moderne Arzneiformen" veröffentlicht L. Bernegau[1]) eine practische *Darstellungsmethode der Verreibungstabletten* und eine Beschreibung der von ihm construirten *Verreibungstabletten-Maschine.*

Sedlitzky in Salzburg ist ein österreichisches Patent auf die Darstellung von *Badezusätzen in Tablettenform* ertheilt worden. Es sollen Soolbadetabletten, sowie solche mit Fichtennadelextract, Schwefel, Eisen usw. zur Herstellung gelangen[2]).

Pilulae.

Diurnalpillen und -Tabletten. Der früher einmal von Frankreich aus gemachte Vorschlag, die Medicamente nicht nach bestimmtem Gewicht in Pillen-, Pastillen- usw. -Form zu dosiren, sondern in Theilen der maximalen Tagesgabe, und zwar in Zwölfteln derselben, hat jetzt in Amerika zur Herstellung sogenannter *Diurnels* geführt, welche von der Firma Parke, Davis & Co. in Detroit in den Handel gebracht werden. Dieselben sind, um sich von anderen Präparaten zu unterscheiden, gelb gefärbt. Um kleinere Gaben als $^1/_{12}$ der maximalen Tagesgabe zu ermöglichen, sind die Tabletten durch zwei Querfurchen gekreuzt, so dass jede derselben leicht in 2 oder 4 gleiche Theile zerbrochen werden kann, welche dann je $^1/_{24}$ bezw. $^1/_{48}$ der maximalen Tagesgabe von dem betreffenden Medicamente enthalten[3]).

Pillen mit Lanolinzusatz. Lang[4]) bezeichnet die Verwendung von Lanolin als zweckmässig zur Herstellung von Pillen mit Quecksilberpräparaten, Arsenik etc. Um die Zusammensetzung solcher Pillen vor Augen zu führen, sollen einige seiner Formeln hier wiedergegeben werden: 1. Hydrarg. jodati flavi 5,0, Extr. Opii 0,5, Lanolini 1,5, Sacchari Lactis 4,5. f. pilul. 50. 2. Hydrarg. chlorati 2,5, Extr. Opii 0,25, Lanolini 1,5, Sacchari Lactis 3,75 f. pilul. 50. 3. Acidi arsenicosi 0,5, Lanolini 3,0, Sacch. Lactis 6,5. f. pilul. 100. Aehnlich sind die Vorschriften für Pillen mit Hydrarg. bichlorat., Kalium jodatum, Hydrarg. metallic. (graue Pillen, wozu Ungt. Hydrarg. ciner. Verwendung findet).

In Entgegnung auf das von E. Dieterich über den *Salolüberzug der Dünndarmpillen* geäusserte abfällige Urtheil erörtert G. Oeder[5]) unter eingehender Mittheilung der von ihm angestellten Versuchsreichen nochmals die Zweckmässigkeit der Salolüberzüge für Dünndarmpillen. Der intacte Salolüberzug ist undurchlässig für destillirtes Wasser, er ist unlöslich und unschmelzbar in Wasser, Magensaft und Speisebrei bei Temperaturen von 15—39° C. Bezüglich des Verhaltens anderer Flüssigkeiten ist wichtig, dass Pancreasextract

1) Apoth. Ztg. 1894. 667. 2) Pharm. Ztg. 1894, 801. 3) Pharm. Ztg. 1894. 181. 4) Monatsh. f. pract. Dermat. 1894, 516. 5) Pharm. Centralh. 1894. 23; Berl. Klin. Wochenschr. 1894 No. 15.

und Oele, nicht aber alkalische Boraxlösung und die alkalische Galle den Salolüberzug lösen. Hingegen wird der Salolmantel bei gar nicht oder nicht erheblich erkranktem Darmtractus im Dünndarm sicher gelöst. Von 152 Probepillen, welche theils Gesunden, theils Reconvalescenten und Kranken verabfolgt wurden, ist keine einzige im Stuhl unverdaut abgegangen. Ferner will Oeder Nebenwirkungen, wie sie sonst bei Saloldarreichungen beobachtet werden, nie gefunden haben und behauptet, dass ein Salolüberzug von 0,02—0,6 g (1—20 Pillen) bei Erwachsenen als unschädlich betrachtet werden dürfe. Durch Magenausspülungen in verschiedenen Zeitabständen hat Oeder nachgewiesen, dass der Salolmantel auch wirklich nicht im Magen, sondern erst im Darm gelöst wird. Die Unlöslichkeit des Salols im Mageninhalt, wie sie Ewald seiner Zeit behauptet hat, sei durch die von ihm angestellten Versuche unzweideutig erwiesen. Nach $2^3/_4$ Stunden hatten die Pillen den Magen unverändert verlassen. Was die Festigkeit des Salolüberzuges anbetrifft, so giebt Oeder an, dass ein Ueberzug von 0,02—0,03 g hinreicht, um den stärksten Druck der Zunge gegen den harten Gaumen ungeschädigt auszuhalten. Stärkere Pressungen, als durch einen solchen Zungendruck erfährt der Ueberzug nach Oeder beim Schluckact und im Magen auch nicht. Bei Fieber, wenn also die Körpertemperatur den Schmelzpunct des Salols (40° C.) übersteigt, sollen die Dünndarmpillen erst nach Verabreichung von Eis gegeben werden, da auch bei Fieber über 40° durch viertelstündliche oder häufigere Darreichung von Eisstückchen oder auf Eis gekühlten Getränken die Temperatur des Mageninhaltes 2—3 Stunden lang unter 40° gehalten werden könne. Ausserdem regt Oeder für solche Fälle den Gedanken an eine Verwendung höher schmelzender Salole zum Ueberziehen der Dünndarmpillen an. — Auch schlägt er vor, der Apotheker solle in der Aufschrift der Schachtel das Gewicht des für eine Pille verwendeten Salols angeben, damit der Arzt in der Lage ist, nicht gewollte Salolwirkungen, die durch gleichzeitiges Einnehmen vieler Pillen erzeugt werden könnten, auszuschliessen.

Nach Fiedler[1]) wäre es für die Behandlung der Trichinose d. h. zur Vernichtung der Darmtrichinen von grossem Vortheil, wenn sich die Glycerin enthaltenden Gelatinekapseln mit dem Salolüberzuge versehen liessen, da die Darmtrichinen in Berührung mit Glycerin ausserordentlich rasch sterben.

Zum *Ueberziehen von Darmpillen* empfiehlt Waldstein[2]) eine alkoholische Lösung von Schellack und Salol; der Ueberzug kann nach Angabe des Verfassers in sehr dünner Schicht über die Pille ausgebreitet werden, bleibt unveränderlich und bröckelt nicht. Derartig überzogene Pillen gehen ungelöst durch den Magen, werden aber im Dünndarm aufgelöst. Abführmittel in kleinen Gaben wirken in dieser Weise besser und rascher als in Form gewöhnlicher Pillen angewendet.

1) Jahresber. d. Ges. f. Natur- u. Heilk. in Dresden 1893/94.
2) Newyork. Med. Journ. durch Pharm. Centralh. 1894. 694.

Pilulae Ferri carbonici. Die Commission des deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches brachte in Vorschlag, in dem Artikel Pilulae Ferri carbonici die Angabe des Feinheitsgrades des gepulverten Zuckers wegzulassen, da diese hier ganz überflüssig ist. Das Gewicht der fertigen Masse ist berichtigt in 50 Theile (statt 54), damit dasselbe mit dem geforderten Eisengehalte der Pillen im Einklange steht.

Massa pilularum Blaudii. Bei der grossen Menge von Vorschriften ist es interessant, die 1831 von August Blaud bekannt gemachte und 1866 in den Nouveau Codex français aufgenommene Urvorschrift kennen zu lernen. Nach derselben soll man 30 Th. entwässertes Ferrosulfat zusammen mit 15 Th. Zuckersirup in eine Auflösung von 5 Th. Gummi arabicum in 30 Th. Wasser eintragen und die Masse gleichmässig in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade vermischen. Dann sollen 30 Th. fein gepulvertes, reines, trocknes Kaliumcarbonat nach und nach unter Umrühren zugesetzt und die Masse bis zur Pillenconsistenz erhitzt werden. Diese Originalvorschrift wird neuerdings von J. Ince[2]), dem Neffen von August Blaud, befürwortet.

Pilulae Kreosoti. Nach der im Jahresber. 1893, 622 angegebenen Methode hat Homeyer[3]) sämmtliche derzeit im Handel befindlichen Kreosotpillenmarken untersucht. Seine Untersuchungen wie Controlversuche von Fritzmann zeigen, dass der Kreosotgehalt dieser Fabrikate theils nach oben, theils nach unten erheblich von dem Sollgehalt abweicht, wenn sie nach jener Methode, trotzdem dieselbe möglichst alle Ungenauigkeiten, die zum Theil nicht zu vermeiden sind, beseitigt, untersucht werden. Es wurden gefunden in je 100 Pillen von

Stroschein-Berlin	anstatt	5,0	1,73†	bez.	1,66†	g
- -	-	10,0	4,9 †	-	4,86†	-
Jungfer Breslau	-	5,0	6,41†	-	6,07	-
- -	-	10,0	13,1 †	-	12,48	-
Jasper-Bernau	-	5,0	3,62	-	3,73	-
Kohrs & Co.-Hamburg	-	5,0	1,75	-	1,91	-
Dr. Remmler-Berlin	-	5,0	3,5	-	3,54	-
Dr. Graf & Co.-Berlin	-	5,0	3,83	-	3,73†	-
Sanitas-Breslau	-	5,0	1,88	-	1,85	-
Engelhard-Frankf.	-	10,0	10,25	-	10,08	-
- -	-	5,0	5,11	-	5,03	-
Bachnis-Berlin	-	5,0	6,88†	-	6,69†	-
Levinsohn-Berlin	-	10,0	8,16	-	8,12	-
- -	-	5,0	3,72	-	3,7	-

†) Die mit einem Kreuz versehenen Kreosotmengen waren noch nicht völlig rein und enthielten noch andere — übrigens unnöthige — Bestandtheile gelöst, meist Paraffin.

Wo der Gehalt hinter der Solldosis zurückbleibt, dürften beim Trocknen und Ueberziehen der Pillen Verluste eingetreten sein und ausserdem dürften die fertigen Pillen je nach der Beschaffen-

1) Apoth. Ztg. 1894. 205. 2) Pharm. Journ. Transact. 1894. No. 1260. 3) Apoth. Ztg. 1894. 112.

heit ihrer Ueberzüge mehr oder weniger leicht Kreosot verlieren. Besonders wenn Zucker und Stärke als Pillenmasse und Paraffin als Ueberzug verwendet ist, ist letzteres zu befürchten. — Homeyer weist noch darauf hin, dass seine Methode immer dann leicht zu einem annähernd richtigen Resultat führt, wenn die Pillenmasse ausser Kreosot keine in Aether lösliche Bestandtheile oder Seife enthält. Sind dagegen ausser Kreosot in Aether lösliche Körper vorhanden, so ist es nothwendig, wenn das erhaltene Rückstandsgewicht dem verlangten Kreosotgewicht gleichkommt oder höher als dasselbe ist, eine Reinigung des Kreosotrückstandes vorzunehmen in der Art, dass man zu dem getrockneten und gewogenen Rückstande verdünnte Natronlange hinzufügt, und nachdem das Kreosot in Lösung gegangen war, die letztere von Neuem wiederholt mit Aether behandelt. Den ätherischen Auszug trennt man mittels eines Scheidetrichters von der wässerigen Lösung und bringt denselben zum Abdestilliren in ein gewogenes Kölbchen. Der Destillationsrückstand wurde nun im Wasserbad bei 100° getrocknet, gewogen und von dem zuerst erhaltenen Gewicht des Kreosotrückstandes in Abzug gebracht. Enthalten die Kreosotpillen einen Zusatz von Seife, so ist das erhaltene Kreosot mit Fettsäuren verunreinigt. Man erkennt einen grösseren Procentsatz hiervon leicht an der äusseren Beschaffenheit des Kreosotrückstandes, welcher dann gallertartig wird und nicht das spec. Gewicht des Kreosots hat. Bei einem richtigen Kreosotgehalt ist in diesem Falle das erhaltene Gewicht höher, wie es sein soll. Die quantitative Bestimmung von Fettsäuren neben Kreosot wollte nicht gelingen und ist ein Mangel der benutzten Methode. Eine nicht zu vermeidende Fehlerquelle der beschriebenen Methode liegt ferner darin, dass das Kreosot auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht unerheblich flüchtig ist. Um diese Fehlerquelle zu verringern, ist es desshalb wichtig, nicht zu wenig Pillenpulver in Untersuchung zu nehmen und eine Minus-Differenz bis zu 5 % des Sollgehaltes, als Versuchsfehler anzusehen. Grosse Sorgfalt muss ferner auf die Entfernung der Oxalsäure aus dem Kreosotäther gelegt werden. Diese gelingt nur dann vollständig, wenn man den Aether längere Zeit, wenigstens 24 Stunden unter häufigem Umschütteln mit dem Natriumbicarbonat in Berührung lässt.

Homeyer[1]) hat nachträglich den Gehalt der Pilul. Kreosot. Jungfer (Adlerapotheke-Breslau) genau bestimmt, d. h. nach vollständiger Reinigung des erhaltenen Kreosots, und gefunden, dass dieselben richtig dosirt sind. Homeyer erwähnt noch, dass ihm von dritter Seite noch 2 von ihm bisher noch nicht untersuchte Kreosotpillenmarken zugesandt worden sind, welche aber ganz erheblich zu wenig Kreosot enthielten.

Zur *Bereitung von Kreosotpillen* (mit 0,1 g Kreosotgehalt) werden nach E. C. Goetting[1]) 5 g Benzoë im Pillenmörser zu feinem Pulver zerrieben (das Benzoëpulver des Handels soll sich

1) Apoth. Ztg. 1894, 320. 2) Pharm. Rundschau, New-York, 1894, 34.

nicht dafür eignen), sodann werden 10 g Kreosot mit dem Pulver innig und bis zur Lösung der Benzoë verrieben, demnächst 2,5 g fein gepulverter Borax und schliesslich 20 Tropfen Glycerin hinzugerieben. Diese Masse stösst man mit 13—15 g Süssholzpulver zur weichen Pillenmasse an und formt diese sogleich zu 100 Pillen. Die Masse rollt sich leicht aus, und ohne dass man Kreosot an die Finger bekommt. Die Pillen geben, wenn zerbrochen und auf Papier gepresst, keinen Fettfleck, flachen sich beim Liegen nicht ab, erhärten bald zur dauerbar plastischen Consistenz und zergehen selbst nach mehrwöchentlichem Aufbewahren leicht in Wasser. Die Emulgirung des Kreosots ist so vollständig, dass die Pillen beim Anreiben mit Wasser eine gleichförmige Emulsion geben, welche nur Süssholzpulver absetzt. Auch sind diese Pillen bei gleichem Kreosotgehalt kleiner als die nach Dieterich's Vorschrift und nach der des Nachtrages zum Deutschen Arzneibuch gefertigten. Als Verdeckungsmittel des Geschmackes und Geruches eignet sich das von Dieterich empfohlene feine Pulver des gerösteten Kaffees vorzüglich.

Nach Endlicher [1]) ist diese Vorschrift gut, da sie eine vollkommen homogene und plastische Masse giebt, aus welcher das Kreosot beim Malaxiren nicht austritt. Die fertigen Pillen, in Wasser geworfen, geben bald eine weiche Masse, welche beim Zerdrücken das Kreosot mit Wasser emulgirt zeigt. Hingegen bringe das Bestreuen mit Pulver gerösteten Kaffees nicht die von Vielen behauptete Verdeckung des Kreosotgeruches zu Stande. Die früher empfohlene Verwendung getrockneten und pulverisirten Tolubalsams zur Bereitung der Kreosotpillenmasse kommt, wie Heger hervorhebt, derjenigen des Benzoëpulvers gleich.

Zur *Herstellung von Kreosot- und Kreolinpillen* empfiehlt Volle [2]) Tolubalsam. Man nimmt auf 1 Th. Kreosot 2 Th. getrockneten und gepulverten Tolubalsam, oder auf 2 Th. Kreolin 1 Th. Tolubalsam und stösst weiterhin in üblicher Weise mit Süssholzpulver zur Pillenmasse an. Auch A. Stern [2]) empfiehlt in ganz ähnlicher Weise die Verwendung von Tolubalsam für Kreosotpillen und bemerkt noch dazu, dass sich die Masse (5 Th. Kreosot, 12 Th. Tolubalsam) ohne weiteres Bindemittel sehr gut anstossen lässt.

E. C. Goetting [3]) erwähnt, dass seine Methode sich auch für *Pillen mit ätherischem Oele* eigne. Auf 40 Tropfen ätherischen Oeles nimmt man 1,3 g Benzoë (am besten Siam-Benzoë), welche mit dem Oel im Mörser zerrieben wird, bis Lösung erfolgt ist; dann setzt man 0,6 g Boraxpulver und 4 Tropfen (zur Hälfte mit Wasser verdünntes) Glycerin hinzu. Nachdem dies im Mörser gut gemischt und verrieben ist, setzt man die ausserdem etwa verschriebenen Ingredienzien hinzu und stösst mit Radix Liquiritiae pulv. zur Pillenmasse an. Diese Masse bröckelt nicht und lässt

1) Pharm. Post 1894, No. 10. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 205.
3) Pharm. Rundsch. 1894, No. 3.

sich leicht und gut ausrollen. Pillen, von welchen jede z. B. 2 Tropfen Eucalyptusöl enthält, wiegen weniger als 0,3 g. Dieselben werden nach kurzer Zeit hart, ohne ihre Plasticität zu verlieren, schwitzen kein Oel aus und zerfallen auch nach längerem Aufbewahren bald in Wasser. Die Verwendung von Tolubalsam an Stelle der Benzoë, welche schon seit längerer Zeit bekannt ist, eignet sich nicht so gut, weil derselbe bei Sommertemperatur nahezu halbflüssig und daher unbequem abzuwiegen und zu verarbeiten ist. Goetting hielt früher eine in bestimmten Verhältnissen bereitete Lösung von Tolubalsam und Kreosot vorräthig und benutzte diese zur Bereitung der Pillen. Doch empfehle sich diese Methode nur in Geschäften, in denen viel Kreosotpillen entweder für sich, oder mit anderen Ingredienzien verschrieben werden. Im Allgemeinen aber verdiene die angegebene Bereitungsweise mit Benzoë bei Weitem den Vorzug, vorausgesetzt, dass nur die weissen Theile der Sumatra-Benzoë oder noch besser Siam-Benzoë Verwendung finden.

Zur *Herstellung von Santelöl-Pillen* empfiehlt M. Calmel[1]) folgende Vorschrift: Colophon 4 g, Ol. santali 5 g, Magnesia usta 0,5 g. Man schmilzt das Colophonium bei gelinder Wärme und fügt das mit Magnesia verriebene Santelöl hinzu. Nach vollständigem Erkalten formt man die Masse zu Pillen.

Sales.

Die Vorschrift des Vereins der Apotheker Berlins[2]) für *brausendes Bromsalz* lautet wie folgt: Natrii bicarbonici 550, Sacchari pulverati 160, Kalii bromati 600, Natrii bromati 180, Ammonii bromati 20, Acidi citrici 245, Acidi tartarici 245. Sämmtliche Ingredienzien werden als feines Pulver und mit Ausnahme von Natrium bicarbonicum und Acidum citricum, gut ausgetrocknet, in obiger Reihenfolge nach vorherigem Durchsieben innig gemischt. Das Ganze erwärme man in einer Porzellanschale langsam und unter Umrühren mit einem Glasstabe, bis die Masse krümlich geworden, reibe sie sofort durch ein verzinntes Drahtsieb (No. 1), trockne sie im Trockenschrank mehrere Stunden aus und fülle das Präparat noch warm in trockne Gläser.

Sapones.

Ueber *Darstellung überfetteter Seifen* hat J. Johnson[3]) Versuche angestellt. Derselbe war öfters gezwungen, folgendes Liniment (oder nach unseren Begriffen „Salbe") anzufertigen: 5 %ige überfettete Seife 9 Th., Jodkalium (in etwas Wasser gelöst) 1 Th. Da ausdrücklich „5 %ige" überfettete Seife verordnet war, so konnte ein im Handel befindliches Präparat nicht ohne Weiteres benutzt werden und Johnson war gezwungen, sich eine Seife darzustellen, welche genau 5 % Fett im Ueberschuss enthielt. Es ist

1) Apoth. Ztg. 1894, 240. 2) ebenda 721.
3) Pharm. Journ. Transact.; durch Pharm. Ztg. 1894, 485.

dies nicht leicht, da sich mit den bekannten Reagentien Lakmus oder Phenolphtaleïn die Neutralität oder Acidität der Seifen nicht feststellen lässt. Nach sorgfältigen Erwägungen versuchte desshalb Johnson das Quecksilberchlorür als Reagens und erzielte damit ausgezeichnete Erfolge. Ist dasselbe auch nicht im Stande, die Acidität der Seife anzuzeigen, so wird es doch durch den geringsten Ueberschuss von Aetzkali sofort reducirt und lässt dies sehr leicht durch die schnell eintretende schwarze Färbung erkennen. Zur Darstellung einer vollständig neutralen Seife aus Adeps benzoinatus benutzte Johnson berechnete und genau gewogene Mengen von Fett und Aetzkali und erhitzte das Gemisch unter Zusatz von 50 % Wasser und öfterem Umrühren 48 Stunden lang auf dem Dampfbade. Nach dieser Zeit wurden mittels eines Porzellanspatels kleine Proben der Masse herausgenommen und mit einigen Körnchen Calomel verrieben. Der geringste Ueberschuss an Alkali bewirkte eine sofortige Schwärzung des Quecksilbers, und zwar soll sich auf diese einfache Weise noch 0,006 g überschüssiges Aetzkali in einer Menge von ca. 18 g Seife erkennen lassen. Nach verschiedenen Versuchen stellte Johnson zur Bereitung einer vollständig neutralen Seife folgendes Verhältniss fest: 78,56 % Benzoëtalg erfordern genau 21,44 % Aetzkali. Um eine 5 %ige „überfettete“ Seife darzustellen, braucht man nun nur die entsprechende Menge Fett hinzuzufügen und stellt sich dann das Verhältniss, auf 100 Th. berechnet, folgendermaassen: 79,58 % Benzoëfett + 20,42 % Aetzkali. Eine lege artis nach solchem Verhältniss dargestellte Seife bildet eine ziemlich consistente, leicht zu verarbeitende Salbengrundlage. Um mit der eben beschriebenen überfetteten Seife Jodkaliumsalbe darzustellen, verfährt man ungefähr so: Das Jodkalium wird in wenig destillirtem Wasser gelöst und die Hälfte der Lösung auf dem Dampfbade innig mit der erwärmten Seife verrührt. Dann fügt man den Rest der Lösung hinzu und rührt das Ganze bis zum Erkalten. Man erhält auf solche Weise ein haltbares, gleichmässig crêmeartiges, weiches Präparat, welches leicht in die Haut hineinzureiben ist und die Jodkaliumlösung auch nach längerer Zeit und vorzüglich beim Reiben auf der Hand nicht wieder ausscheidet. Man kann der überfetteten Seife innerhalb gewisser Grenzen sehr verschiedene Mengen von Jodkalium einverleiben.

Calomel-Seife, welche Monties zur Behandlung der Syphilis empfiehlt, wird wie folgt bereitet: 10 Th. einer aus Mandelöl und Kali- und Natronlauge bereiteten salbenförmigen Seife werden mit 6 Th. Calomel verrieben und zugleich mit 2 Th. Mandelöl überfettet [1]).

Spiritus.

Spiritus saponatus. H. Vilsbeck [2]) empfiehlt eine von A. Köhler-Reudnitz-Leipzig im Jahre 1886 (Jahresber. 1886) veröffent-

---

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 736. 2) Pharm. Ztg. 1894, 220.

lichte Vorschrift zur Darstellung eines tadellosen Spiritus saponatus. Um 3 kg Spiritus saponat. darzustellen, werden 60 g (statt der ursprünglich angegebenen 55 g) Kali hydric. in einer Kiloflasche in 100,0 Aq. dest. gelöst und unter Umschütteln 300,0 Ol. Oliv. provinc. zugefügt. Nachdem man die linimentartige Mischung mit 375,0 Spiritus verdünnt hat, wird die Flasche verkorkt, kräftig durchgeschüttelt und dann sich selbst überlassen. Sobald sich die beiden entstehenden Schichten einigermaassen gesondert haben, wird wieder kräftig geschüttelt und dieses so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit fast klar geworden ist, somit alles Oel verseift worden ist. Diese Procedur nimmt etwa 20—30 Minuten in Anspruch und lässt sich bequem zwischen anderen Arbeiten ausführen. Man lässt noch längere Zeit stehen, giesst dann den Inhalt der Kiloflasche in eine grössere Flasche, fügt noch 1125,0 Spiritus und 1050,0 Aq. dest. hinzu und filtrirt nach kurzer Zeit ins Standgefäss. (Vilsbeck hat es für zweckmässig befunden, den fertigen Seifenspiritus erst einen Tag stehen zu lassen und dann zu filtriren, wie er auch die concentrirte Seifenlösung eine bis zwei Stunden stehen lässt.)

Es ist vorgeschlagen, bei *Darstellung von Spiritus saponatus* eine stärkere Lauge zur Verseifung anzuwenden und die Alkalinität des Präparates durch Einleiten von Kohlensäure zu beseitigen. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hält den ersten Vorschlag für entbehrlich, da die Verseifung mit der officinellen Lauge schon in der Kälte gelingt. Der zweite Vorschlag ist aber aus dem Grunde nicht annehmbar, weil die Wirkung des Seifenspiritus gerade durch die alkalische Beschaffenheit bedingt ist.

Sirupi.

L. Lewin [2]) spricht sich sehr *gegen die Verwendung von Sirupen zur Geschmacksverbesserung von Arzneien* aus, indem er namentlich bestreitet, dass schlecht schmeckende Arzneien nach Zuckerzusatz besser schmeckten; er redet vielmehr solchen Stoffen das Wort, welche im Stande sind, die Geschmacksempfindung für einige Zeit aufzuheben und empfiehlt den chemischen Fabriken, sich mit der Darstellung der betreffenden Stoffe aus den Pflanzen Bumelia dulcifica, Phrynium Danielli und Gymnema silvestre, vielleicht auch Eriodictyon glutinosum zu befassen. Vom Saccharin und Dulcin sagt Lewin, sie seien keine Geschmacksverbesserungsmittel, sondern unter Umständen stark wirkende Arzneimittel.

Der wohl allgemein vielverbreiteten *Ansicht, dass Sirupe, welche in Folge von Witterungseinflüssen einen Theil ihres Zuckers durch Krystallisation verloren haben, dann leichter der Gährung unterworfen sind*, tritt P. Carles [3]) entgegen, weil sich nach seinen Versuchen der ausgeschiedene Zucker beim Steigen der Temperatur

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 620. 2) Berl' Klin. Wochenschr. 1894, 644.
3) Répert. de Pharm. 1894, 539.

sofort wieder löst. Nur in einem einzigen Falle, wenn die Krystallisation nur am Boden des Gefässes erfolgt ist und die Temperatur des Untergrundes, worauf die Flasche steht, tiefer ist als die der umgebenden Luft, kann es passiren, dass ein im Winter mit Zucker gesättigter Sirup dies im Sommer nicht mehr ist und so der obere Theil der Gährung anheimfällt. Dagegen kann man sich aber einfach helfen, wenn man die Gefässe beim Beginn der Sommerzeit auf den Kopf stellt und so durch Mischung eine gleichmässige Concentration der Lösung bewirkt.

Zur *Bereitung der Sirupe* lieferte M. Rückers[1]) einen Beitrag. Verf. empfiehlt, in jedem einzelnen Falle weder Zeitaufwand noch Kosten zu scheuen, um immer nur vollkommen klare Flüssigkeiten zum Verkochen zu gewinnen. Es lässt sich dann leicht die Filtration des fertigen Saftes vermeiden, denn dies ist bekanntlich nicht allein eine langwierige Procedur, sondern ist auch wegen der längeren Berührung mit der Luft für die Haltbarkeit der Säfte nicht zuträglich. Wo eine Klärung erforderlich ist, ist dieselbe vor dem Kochen vorzunehmen und dabei der Methode mit Eiweiss vor derjenigen mit Bolus, Talcum oder Filtrirpapier der Vorzug zu geben. Für 1 kg Colatur reichen durchschnittlich 5,0 g frisches oder 6,0 g trockenes Eiweiss aus, wo solches nicht schon in den Pflanzenauszügen selbst vorhanden ist. Bei aromatischen Sirupen ist längeres Kochen dringend zu vermeiden. Flanelltücher zum Coliren sind sehr unpraktisch, weil sie nie gründlich gereinigt werden können und durch öftere Behandlung mit kochenden Flüssigkeiten bis zur Undurchlässigkeit verfilzen. Baumwollstoffe oder Leinwand sind vorzuziehen. Für die Aufbewahrung sind kleine, vollgefüllte Flaschen empfehlenswerth, welche vor jeder Neufüllung auf das Sorgfältigste zu reinigen sind.

Das *Aufkochen, bezw. Sterilisiren von Säften* und anderen leicht gährenden oder schimmelnden Flüssigkeiten zum Zwecke der besseren Haltbarkeit derselben ist schon seit langer Zeit in Gebrauch, konnte aber bisher nicht als absolut zuverlässiges Mittel gelten, da es an einer Vorrichtung fehlte, mittelst deren man die einmal sterilisirten Flüssigkeiten leicht auf ihre weitere Haltbarkeit hätte prüfen können. Ein zur Controle der Flaschenverschlüsse von der Firma Ollendorf construirter, von Zohlenhofer[2]) für pharmaceutische Zwecke empfohlener *Kapselverschluss* besteht aus einer einfachen, fest auf den Flaschenhals passenden Kapsel aus rothem vulkanisirten Gummi, welche nach oben mit einem griffartigen Zapfen versehen ist. Durch diesen Zapfen führt ein feiner Spalt in den Innenraum der Flasche. Wird nun die in letzterer befindliche Flüssigkeit zum Zwecke der Sterilisirung ca. 50 Minuten lang im Dampfbade erhitzt, so dehnt sich die eingeschlossene Luft natürlich stark aus und findet dem in der Flasche herrschenden Druck zufolge einen Ausweg durch den Spalt im Gummiverschluss des

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1894, No. 11.
2) Journ. der Pharm. von Elsass-Lothr. 1894.

Gefässes. Nach dem Abkühlen lässt der Druck innerhalb der Flasche nach und wird sogar geringer als derjenige der umgebenden äusseren Luft. Demzufolge übt die letztere nun einen Druck auf den Gummiverschluss aus, presst denselben und natürlich auch den darauf sitzenden Zapfen ein Stückchen in den Flaschenhals hinein und bewirkt hierdurch gleichzeitig einen festen Verschluss des Spaltes, durch welchen vorher die Luft aus der Flasche entweichen konnte. Es kann jetzt weder Luft heraus, noch hinein gelangen. So lange nun die Gummiverschlüsse in der angedeuteten Weise von aussen in den Flaschenhals gepresst bleiben, so lange hat man auch die Gewähr dafür, dass die einmal sterilisirten Flüssigkeiten keine Aenderung erleiden können, und es bedarf nur von Zeit zu Zeit der Controle in Bezug auf die Verschlüsse, um zu erfahren, welche Flaschen luftdicht verwahrt sind und bei welchen dies nicht mehr der Fall ist. Letzteres zeigt sich dadurch, dass die Gummikapsel grade wieder so glatt aufsitzt, wie vor der Sterilisation. Denn hat die atmosphärische Luft auf irgend eine Weise Gelegenheit, in das Innere der Flasche zu gelangen, so gleicht sich der Druck nach und nach aus, und die elastischen Gummiverschlüsse erlangen wieder ihre frühere Gestalt. Zohlenhofer empfiehlt die beschriebene Art der Sterilisirung nicht nur für alle Säfte, sondern auch für Infus. Sennae comp. und ähnliche leicht verderbende Flüssigkeiten. Nach dem Gebrauche unterwirft er den Rest der Flasche im Infundirapparat wiederum der Sterilisirung und signirt seine Vorräthe nicht mit Anklebesignaturen, da dieselben bald abweichen würden, sondern mit festen Umhängeschildern. — Wie von G. A.[1]) mitgetheilt wird, sind diese Kapselverschlüsse sehr gut brauchbar, sofern ein offener Herd oder Infundirapparat zur Verfügung steht; in sogenannten Soxhletapparaten oder in geschlossenen Kochmaschinen sind sie wenig zweckmässig, da die daselbst entwickelte Hitze den Gummi sehr leicht erweicht, wodurch der Spalt geschlossen und der Austritt der Luft aus den Flaschen verhindert wird. In solchen Fällen springen dann die Verschlüsse in Folge des Druckes im Innern der Flasche ab, und die angewendete Mühe ist vergebens, ganz abgesehen davon, dass dabei auch die Verschlüsse, sobald sie auf die heissen Ofenplatten fallen, zu Grunde gehen.

Zur *Darstellung von Zuckersirup auf kaltem Wege,* welcher nicht wie der durch Kochen bereitete geringe Mengen Invertzucker enthält, hat G. Dethan einen Apparat construirt, den er *„Saccharolyseur“* nennt. Der Apparat besteht aus einem cylinderförmigen Gefäss, das in halber Höhe durch ein durchlöchertes Gefäss, gefüllt mit einer angeblich aus norwegischen Pappelblüthen hergestellten Filtrirmasse, abgeschlossen ist. In dem Raume über dem letztgenannten Filtrirgefässe befindet sich ein durchlöchertes Gefäss von Weissblech zur Aufnahme des Würfelzuckers. Nach dem Aufgiessen des Wassers auf den Zucker wird der Apparat

1) Pharm. Ztg. 1894, 486.

zugedeckt und sich selbst überlassen. Nach und nach geht der Zucker in Lösung, diese dringt durch die Filtrirmasse und sammelt sich unten im Gefässe an, von wo sie abgezapft werden kann. Der Apparat wird von C. Levi [1]) empfohlen.

Sirupus Althaeae. Dass das Ueberschichten leicht schimmelnder Sirupe mit Alkohol Veranlassung zur Entstehung ungewünschter chemischer Verbindungen geben kann, beweist eine Mittheilung von van Ledden-Hulsebosch [2]). Danach zeigte der letzte Rest von Sir. Althaeae, welcher in einem Standgefässe übrig geblieben war, einen deutlichen Geruch nach Essigäther und die mikroskopische Untersuchung ergab die Anwesenheit von Sacharomyces aceto-aethylicus in reichlicher Menge. Bleibt der Alkohol in unangebrochenen Flaschen nur darüber geschichtet, so zeigte sich diese Erscheinung nicht. Erst durch das Vermischen des Alkohols mit dem Altheesaft soll zur Entstehung von Essigäther Veranlassung gegeben werden. Für das Hineingerathen des Bacillus aceto-aethylicus sind jedoch augenscheinlich noch andere ganz specielle Umstände verantwortlich zu machen.

Mixturen mit Chininsulfat und Sirupen lassen sich nach C. van Wesselingh [3]) leicht in der Weise herstellen, dass man das Chininsulfat im Sirup unter Erwärmen löst, hierauf mit Wasser verdünnt. Eine Menge von 1,5 g Chininsulfat ist in dieser Weise ohne Anwendung von Schwefelsäure leicht in 30 g Zuckersirup und 200 g Wasser zu lösen, ohne dass eine Ausscheidung von Chinin stattfindet. Solche ohne Säure bereitete Chininlösungen besitzen keine Fluorescenz.

Sirupus Ferri jodati. Die von Hammer ausgesprochene Ansicht über die Zersetzung dieses Sirupus ist bekanntlich die, dass der Sauerstoff der Luft das in wässriger Lösung befindliche Eisenjodür theilweise zersetzt zu Eisenoxyd und Jod; letzteres wird durch Wärme oder directes Sonnenlicht in Jodwasserstoffsäure übergeführt, die ihrerseits den Rohrzucker invertirt, und Jod durch den entstandenen Traubenzucker zurück gebildet. Ferner wirkt der Rohrzucker auf das gebildete Eisenoxyd reducirend und nun bildet sich von Neuem Eisenjodür. Dieser Process geht so lange vor sich, bis eine genügende Menge Glykose entstanden ist, die dann schützend gegen den Angriff des Luft-Sauerstoffes wirkt. Diese Ansicht zu Grunde legend hat W. Lyon [4]) Versuche ausgeführt, dem Sirupus Ferri jodati gewisse Mengen Glykose zuzusetzen, und er fand, dass ein Sirup mit einem Glykosegehalt von 10 % aufwärts sich auch unter den ungünstigsten Einflüssen nicht mehr zersetzt. Nöthig ist, dass die Glykose wirklich rein ist.

G. A. Kühn [5]) verwendet zur Darstellung von Sirupus Ferri jodati die flüssige Raffinade (s. auch weiter unter Sirup.

1) Journ. der Pharm. v. Els.-Lothr. 1894, 117 u. 120. 2) Pharm. Weekbl. voor Pharm. 1894, No. 20. 3) Niederl. Tijdschr. voor Pharm. u. s. w. 1894, Mai. 4) Chem. and Drugg. 1894, 447. 5) Journ. der Pharm. v. Elsass-Lothr. 1894, No. 10.

simpl.); man lässt die Eisenjodürlösung anstatt in Sirup. simplex in ein Gemisch aus 700 Th. flüssiger Raffinade und 150 Th. destillirtem Wasser fliessen und bringt durch Auswaschen des Filters auf 1000 Th.; er erhält so einen farblosen Sirup, welcher sich auch an dunklem Orte aufbewahrt vorzüglich halten soll. Der häufig geübte Zusatz eines Reductionsmittels zum fertigen Sir. Ferri jod. kommt durch die Verwendung der flüssigen Raffinade ganz in Wegfall, da der Invertzucker dessen Stelle einnimmt, und Kühn hält letzteres für besser als ersteres.

Sirupus Kreosoti sine sapore (Geschmackloser Kreosotsaft) von O. Schweissinger [1]) scheint eine Emulsion oder Anschüttlung der pulverförmig zerriebenen Magnesiumverbindung des Kreosots mit Sirup zu sein und enthält in 100 Th. 10 Th. Kreosot. Durch Wasser wird diese Magnesiakreosotverbindung nicht zerlegt, dagegen sehr leicht durch Säuren und Alkalien. Durch den Magensaft sowohl wie durch den Darmsaft soll daher eine sofortige Spaltung stattfinden und das Kreosot mithin in feinster Vertheilung zur Wirkung kommen. Der Sirup soll derart eingenommen werden, dass 20 Tropfen (= 0,1 g Kreosot) in einem zum vierten Theil mit Wasser gefüllten Trinkglas genommen und Wasser oder Kaffee hinterher genommen werden, um den kleinen, später auftretenden Nachgeschmack zu beseitigen. Unverdünnt soll der Sirup nicht genommen werden. Im Verhältniss zu allen anderen Verordnungsweisen des Kreosots soll diese die billigste sein.

Sirupus Liquiritiae. Bei der Bereitung von Sir. Liquirit. hat S. [2]) mehrere Male die Erfahrung gemacht, dass man bei genauer Befolgung der Vorschrift der Pharm. Germ. Ed. III nicht ein Präparat erhält, wie man es eigentlich erwartet. Wird nämlich die ammoniakalische Colatur bis zu der vorgeschriebenen Concentration eingeengt, so hat sich das Ammoniak völlig verflüchtigt und bei dem Versetzen mit Spiritus scheidet sich fast alles Glycyrrhicin aus; das Filtrat ist etwa dunkelgelb und nach dem Verdünnen mit Sir. simpl. hat der erhaltene Sir. Liquirit. eine hellgelbe Farbe anstatt einer braunen, wie es die Pharmacop. vorschreibt. Der Schlickum'sche Commentar empfiehlt, man solle noch einige Tropfen Ammoniak zusetzen, wenn gegen Ende des Einengens jede alkalische Reaction verschwunden sein sollte und Glycyrrhizin-Ausscheidung befürchtet wird. Verf. hält einen solchen willkürlichen Zusatz für nicht erlaubt.

Nachschrift der Redaction der Apoth. Ztg. Die Vorschrift der Pharm. Germ. II zur Bereitung des Süssholzsirups enthielt einen entschieden zu hohen Ammoniakgehalt; derselbe ist in Pharm. Germ. III auf die Hälfte herabgesetzt worden. Diese Menge kann in den meisten Fällen für genügend erachtet werden, um das Glycyrrhizin, das saure Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure, in das lösliche neutrale Ammonium-Glycyrrhizinat überzu-

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 711; Apoth. Ztg. 1894, 963.
2) Apoth. Ztg. 1894, 380.

führen. Aber auch das letztere kann unter Ammoniakabspaltung wieder in das saure Salz beim Eindampfen übergeführt werden, wenn man das Einengen der Lösung über freiem Feuer vornimmt. Benutzt man jedoch zum Eindampfen — worauf übrigens Hager-Fischer-Hartwich's Commentar sehr richtig hinweist — das Wasserbad, so wird nur das überschüssige Ammoniak ausgetrieben, das neutrale Ammoniumsalz jedoch nicht zerlegt und Glycyrrhizin also nicht abgeschieden.

Sirupus Mangan. oxyd. sacchar. mit 2 % Mangangehalt und 50 % Zuckergehalt stellt P. Gerhard[1]) wie folgt dar:

10,0 Kal. permangan. löse man in 500,0 Aqu. dest., füge zur Lösung hinzu 60,0 Sacchar. pulv. oder 100,0 Sir. simpl. Man lasse die Lösung einige Stunden stehen, bis sich ein schön brauner gallertartiger Niederschlag gebildet hat. Um zu bewirken, dass dieser Niederschlag sich etwas verdichte und alsdann besser auswaschen lasse, koche man die Flüssigkeit einige Male auf und filtrire nun das Manganhydroxyd ab; man wasche es durch einmaliges Aufgiessen von dest. Wasser etwas aus und presse den Niederschlag (nur wenig) soweit ab, dass er etwa 80,0 beträgt. Man verrühre denselben nun mit 87,0 Sacchar. pulv. und 3,0 bis 4,0 Liqu. natri caust. und erhitze auf freiem Feuer oder im Dampfbade, bis sich ein klarer Sirup gebildet hat, und füge soviel Wasser zu, dass das Ganze 174,0 beträgt.

Sirup. ferri oxyd. sacch. enthaltend 2 % Fe und 50 % Zucker; Vorschrift von P. Gerhard[1]).

30,0 Liqu. ferri sesquichl. werden nach Vorschrift der Pharmakopöe (wie Ferr. oxyd. sacch.) mit Natr. carbon. gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und gar nicht oder nur wenig gepresst. Hierauf wird derselbe mit 75,0 Sacch. pulv. und 4,0 Liqu. natri caust. verrührt und die Mischung über freiem Feuer oder im Dampfbade so lange erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat; darauf entweder eingedampft oder im Gegentheil Wasser zugefügt, bis das ganze 150,0 wiegt.

Beide Sirupe dürfen gar nicht oder kaum bemerkbar alkalisch schmecken oder reagiren. Es wird dies der Fall sein, wenn man nicht mehr Liqu. natri caust. angewendet hat, als oben angegeben ist. Sollte dies jedoch nicht geglückt und mehr Alkali angewendet worden sein, so stumpfe man dasselbe ab, jedoch nicht durch Zufügung einer Säure, sondern indem man etwas Kal. bitartar. pulv. zufügt, den Sirup mit dem genannten Pulver so lange unter Umrühren stehen lässt, bis der alkalische Geschmack verschwunden ist; das überschüssig zugesetzte Bitartrat lässt man sich zu Boden setzen und giesst den Sirup nun vorsichtig ab.

Sirupus Mannae. Der besseren Haltbarkeit wegen brachte die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches für diesen etwas dünnen Sirup des Arzneibuches einen geringen Zusatz von Weingeist und eine Erhöhung des Zuckergehaltes in Vorschlag.

„Zehn“ Theile Manna	10
„werden in einem Gemisch“ aus	
„Zwei Theilen Weingeist“	2
und	
„Dreiunddreissig“ Theilen Wasser	33

1) Apoth. Ztg. 1894, 624.
2) Apoth. Ztg. 1894, 206; Aenderungen durch „ “ angedeutet.

gelöst, dann filtrirt. Das Filtrat giebt mit
„Fünfundfünfzig" Theilen Zucker 55
„Hundert" Theile Sirup 100
Mannasirup sei gelblich.

Sirupus Menthae. Dieselbe Commission [1]) schlug vor, zur Bereitung von Sirupus Menthae 2 Th. Pfefferminzblätter mit 1 Th. Weingeist zu durchfeuchten und 10 Th. (nicht 12) Wasser zum Ausziehen zu verwenden sowie den Zuckergehalt zu erhöhen (auf 7 Th. der durchgeseihten Flüssigkeit 13 Th. Zucker).

Sirupus Papaveris. Dieselbe Commission [1]) brachte in Vorschlag, die durch Auspressen gewonnene Flüssigkeit vor dem Eindampfen einmal zum Sieden zu erhitzen, um das nachherige Filtriren zu erleichtern.

Sirupus Sennae. Die Vorschrift des Arzneibuches ist unklar, weil daraus nicht ersichtlich ist, wieviel Sirup aus den 10 Theilen Sennesblättern hergestellt werden soll. Die Commission [1]) des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches schlug daher für den letzten Theil der Vorschrift folgende Fassung vor:

Fünfunddreissig Theile des Filtrats 35
geben mit
Fünfundsechszig Theilen Zucker 65
Hundert Theile Sirup . . . . 100.

Sirupus Rubi idaei. Ueber Himbeersaft und dessen Verfälschungen sowie über künstlichen Himbeersaft s. Nahrungs- und Genussmittel.

Um einen an Farbe, Aroma und Geschmack tadellosen *Erdbeersaft* zu erhalten, verfahre man nach Visbeck [2]) folgendermaassen. Auf ein Pfund Erdbeeren rechnet man ein Pfund guten Raffinadezucker. Derselbe wird geläutert. Die klare heisse Zuckerlösung giesst man über die in einer Schüssel befindlichen, gesäuberten Erdbeeren und stellt dieselben so die Nacht über bedeckt an einen mässig warmen Ort (Heerdplatte). Walderdbeeren sind zweckmässig wärmer zu placiren als Gartenerdbeeren, etwa in den Bratofen. Am anderen Tage wird der Saft ohne Pressen colirt oder durch ein feines Haarsieb geseiht und auf Flaschen gefüllt. Man giesst auf den Saft etwas Salicylspiritus und verkorkt sorgfältig. Man nimmt zweckmässig Flaschen von $^1/_4$ oder $^1/_2$ l Inhalt, damit später eine angebrochene Flasche bald verbraucht werden kann. Der auf diese Weise bereitete Saft ist von unbegrenzter Haltbarkeit (natürlich nur in nicht angebrochenen Flaschen) und verliert weder Farbe, Geschmack, noch Aroma.

E. Dieterich [3]) empfiehlt folgende Vorschrift zur Darstellung von Erdbeersaft:

1000,0 frische zerquetschte Erdbeeren (am besten Walderdbeeren) lässt man unter Zusatz von 2 % Zucker in Zimmertemperatur ausgähren, mischt hierauf 100,0 guten Weisswein hinzu, lässt 24 Stunden ruhig stehen, presst ab und klärt den gewonnenen Fruchtsaft durch Filtriren unter Zusatz von

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 206.
2) Pharm. Ztg. 1894. 431. 3) ebenda 451.

1 % seines Gewichtes darin vertheiltem feinen Talkpulver. In je 500,0 geklärtem Fruchtsaft löst man kalt oder durch Erwärmen bis auf 80° C. 800,0 Krystallzucker, setzt auf je 1000,0 fertigen Sirup 2,0 Citronensäure zu, seiht durch Flanell und füllt in luftdicht zu verschliessende Flaschen. Um diesen Saft haltbarer zu machen, ist der Zusatz einer geringen Menge Salicylsäure, circa 1 g pro Kilo, zu empfehlen.

Sirupus simplex. Patentirter flüssiger Raffinadezucker ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten in den Handel gebracht und zur *Darstellung von Sirupus simplex* empfohlen worden. So trat A. Röhrig[1]) für die Verwendbarkeit dieses Zuckers, im Besonderen des Fabrikates von Sachsenröder u. Gottfried in Leipzig ein.

Die Annahme, dass der von der Leipziger Firma Sachsenröder & Gottfried in den Handel gebrachte flüssige Raffinadezucker mit 1/8 seines Gewichtes Wasser verdünnt ein Präparat gebe, welches ohne Weiteres dem Sirupus simplex des D. A.-B. substituirt werden könne, tritt G. Vulpius[2]) entgegen. Er wendet ein, dass Sirupus simplex eine 60 %ige Lösung von Rohrzucker sein müsse, während ein Gemisch obiger Zusammensetzung zwar ebenfalls 60 % Zucker, aber nur etwa die Hälfte als Rohrzucker, den Rest als Invertzucker enthalte, da bekanntlich ein Theil des Zuckers in dem flüssigen Raffinadezucker durch Einwirkung einer organischen (später wieder abgestumpften) Säure invertirt wird in der Absicht, ein Krystallisiren und Festwerden dieser hochconcentrirten Zuckerlösung bei niederen Wärmegraden zu verhindern und die Transportfähigkeit unter thunlichster Frachtersparniss zu erhöhen. Den von Röhrig vorgebrachten Argumenten für die Gleichberechtigung des Rohrzuckers und Invertzuckers gegenüber giebt Vulpius allerdings zu, dass bei der Bereitung des Sirupus simplex ebenfalls Spuren von Invertzucker gebildet werden. Doch behauptet er, dass zwischen dem Sirupus simplex mit geringem Invertzuckergehalt und dem flüssigen Rafinadezucker mit hohem Invertzuckergehalt durchaus ein Unterschied gemacht werden müsse, und giebt zu diesem Zwecke Unterscheidungsmerkmale für beide an. Es eigne sich dazu am besten die Nylander'sche Wismuthlösung. Dieselbe wird bereitet, indem man 4 Th. Tartarus natronatus in 50 Th. Liquor Natri caustici und 44 Th. Wasser unter mässigem Erwärmen löst, 2 Th. Bismutum subnitricum zusetzt und nach dem Erkalten vom etwa Ungelösten abgiesst. Wenn man Sirupus simplex mit Wasser auf sein zehnfaches Gewicht verdünnt und 2 cc dieser Mischung mit 1 cc Nylander'scher Lösung eine Minute lang kocht, so wird man bei Sirup. simpl. eine kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, bei dem Invertzuckerpräparate dagegen eine schwarzbraune undurchsichtige Mischung erhalten. Liegt eine Mischung von flüssigem Raffinadezucker mit richtig bereitetem Sirupus simplex vor, so lässt diese Probe selbst dann nicht im Stich, wenn die Zumischung von ersterem auch nur 10 % beträgt. Ja selbst 5 % sollen sich noch mit voller

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 81 u. 135. 2) Pharm. Centralh. 1894, 75.

Sicherheit nachweisen lassen, wenn man 2 Minuten lang kocht und dann noch 5 Minuten stehen lässt. Auch auf anderem Wege gelinge die Unterscheidung beider Präparate leicht. Wird 1 cc einer Mischung von 1 Th. Sirup und 9 Th. Wasser mit 1 cc Kalkwasser gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit, wenn das Invertzuckerpräparat vorliegt, innerhalb 1 Minute sherrygelb, während gleichzeitig ein ausgeprägter Geruch nach gebranntem Zucker auftritt. Weder das Eine noch das Andere ist bei Sirupus simplex nach dem D. A.-B. der Fall. Verfährt man in der vorbeschriebenen Weise, jedoch unter Benutzung der doppelten Menge Kalkwasser, so trübt sich die Mischung während des Kochens stark, um nach dem Erkalten und längerem Stehen wieder vollständig klar zu werden. Auch diese Erscheinung bleibt bei dem officinellen Sirup. simpl. aus. Ihr Auftreten bei dem als flüssiger Raffinadezucker bezeichneten Invertzuckerpräparate scheine darauf hinzudeuten, dass der Zucker darin mit Hülfe von Citronensäure theilweise invertirt worden ist. — Vulpius bemerkt noch, dass die Herstellung des Invertzuckersaftes bei kleineren Bezügen, wie sie für den Apothekenbedarf in Betracht kämen, nicht billiger sei als für selbstbereiteten weissen Sirup.

Gegen die Verwendung des flüssigen Raffinadezuckers als Sir. simplex in der Rezeptur äusserte sich auch J. Mulfinger[1]), indem er anführte, dass das Präparat, wenn im Fass bezogen, so stark gerbstoffhaltig sei, dass Infusa von Digitalis, Senega u. s. w. durch Raffinadezuckerzusatz sofort in missfarbige dunkle Mixturen verwandelt werden, und dass der Sirup, auch wenn in verzinnten Kanistern bezogen, mit der Zeit erheblich nachdunkele und dann einen Sirup. simplex von vorschriftsmässigem Aussehen bei der Verdünnung nicht mehr liefere.

G. Vulpius[2]) wendet sich in einer weiteren Mittheilung gegen die Behauptungen der Gebrüder Langelütje in Cölln a. d. Elbe, welche angeben, dass ihr — übrigens zum grössten Theile aus Invertzucker bestehender — „flüssiger raffinirter Zucker genau 75 % feinsten ungebläuten raffinirten Zucker und 25 % destillirtes Wasser enthalte und frei von jeder fremden Beimengung sei". Natürlich ist das nicht richtig, denn Invertzucker ist eben eine fremde Beimengung, mag er auch aus reinstem Raffinadezucker hergestellt sein. Ferner behauptet die obengenannte Firma: „Um den im Arzneibuch vorgeschriebenen Sirup. simplex darzustellen, hat man nur noch 25 % vom Gewicht an destillirtem Wasser zuzusetzen. Man erspart also das Auflösen des Zuckers und kann den vorschriftsgemässen Sirup sofort und auf kaltem Wege herstellen." Auch das ist unrichtig, denn eine so hergestellte Mischung ist kein vorschriftsmässiger Sirupus simplex, weil sie eben einen grossen Theil des Zuckers als Invertzucker enthält. Zur Vervollständigung dieser Mittheilung sei noch hinzugefügt, dass eine Mischung des flüssigen raffinirten Zuckers von Lange-

1) Pharm. Centralh. 1894, 119. 2) ebenda 133.

lütje mit 9 Th. Wasser beim Kochen mit ihrer gleichen Raummenge Kalkwasser sich gelb färbt, Nylander'sche Wismuthlösung beim Sieden unter Schwärzung und Fehling'sche Kupferlösung beim Erhitzen unter Fällung von rothem Kupferoxydul sehr stark reducirt, somit der bedeutende Gehalt an Invertzucker ausser Frage steht.

Zur Bereitung von Handverkaufssäften — sagt C. Levy[1]) — besitzt der flüssige Raffinadezucker keinen Nachtheil und zur Bereitung von Sirupus Ferri jodati nach einem besonderen, von ihm angegebenen Verfahren (s. auch S. 617) könne der Raffinadezucker durch seinen grossen Invertzuckergehalt sogar von Nutzen sein, da er als kräftiges Reductionsmittel die Oxydation verhindere und somit das Gelbwerden hintanhalte. Bei der Verwendung des Raffinadezuckers in entsprechender Verdünnung als Sirup. simplex in der Rezeptur hat L. jedoch schlechte Erfahrungen gemacht. Mit Codeïn zusammengebracht tritt nach $^1/_2$ Stunde Violettfärbung ein, die später in tiefgelb und schwärzlich übergeht. Eine Silbernitratmixtur färbte sich mit dem Raffinadezucker röthlich, später schwarz und schied metallisches Silber ab. Klare, helle Digitalisinfusa endlich wurden durch den Raffinadezucker bräunlich, nicht aber in Folge eines Gerbsäuregehaltes, wie Mulfinger fand, sondern vermuthlich in Folge Zersetzung der Digitalisglykoside durch den Invertzucker.

Von anderer Seite[2]) wurde übrigens auch die Verwendbarkeit des flüssigen Raffinadezuckers zu Handverkaufszwecken verneint, insonderheit zur Herstellung feiner Liköre, da eine geübte Zunge einen abweichenden, etwas kleisterartigen Geschmack herausfinden könne.

Die Frage, ob flüssige Raffinade zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden dürfe, wurde von G. A.[3]) in einem längeren Resumé auf Grund zahlreicher practischer Erwägungen in negativem Sinne beantwortet.

Auch E. Utescher[4]) kommt zu dem Schluss, dass der flüssige Raffinadezucker in entsprechender Verdünnung nicht als Sirupus simplex in der Apotheke Verwendung finden dürfe, während E. Kayser[5]) gegen die Verwendbarkeit keine Bedenken zu sehen vermag.

F. Hellwig[6]) hat gefunden, dass der mittels der flüssigen Raffinade L. hergestellte Sir. simpl. in den üblichen Verdünnungen 1 : 7$^1/_2$ oder 1 : 10 durchaus eben so stark süsst, als der Sir. simpl. des D. A.-B., und dass ersterer Sirup, der nebenbei vorzüglich haltbar und prachtvoll blank und klar ist, einem frisch gekochten Sir. simpl. völlig gleichwerthig ist. Hellwig bedient sich eines Sir. simpl., den er aus flüssiger Raffinade L. und Aq. destill. mischt, doch soll man von letzterem nicht 25 %, sondern nur

1) Journ. der Pharm. v. Els.-Lothr. 1894, No. 4. 2) Pharm. Ztg. 1894, 238. 3) ebenda 439. 4) Apoth. Ztg. 1894, 491, 730. 5) ebenda 713. 6) ebenda 713 u. 781.

15 % nehmen. — Verf. spricht übrigens den Wunsch aus, dass man auf das früher übliche bewährte Zucker- und Wasserverhältniss 9 : 5, ohne Ergänzung des verdampfenden Wassers, zurückkommen möchte, da die Säfte des D. A.-B., namentlich Rhabarber-, Senna-, Ipecacuanha-, Rhamnus Catharticus-Saft, bei einem Zuckerverhältnisse von 3 : 2 Wasser doch allzu wenig haltbar sind.

Ueber die Zusammensetzung, Prüfung und Nichtverwendbarkeit des flüssigen Raffinadezuckers bei Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln s. Nahrungs- und Genussmittel.

Suppositoria.

Um das *langsame Erstarren des zur Bereitung von Suppositorien geschmolzenen Cacaoöls* zu beschleunigen, empfiehlt C. Willen[1]), dem Cacaoöl 5—10 % Paraffin zuzusetzen. Besonders bei Suppositorien, welchen medicamentöse Zusätze beigegeben sind, die während des Abkühlens Zeit finden, sich abzusetzen, soll nach Willen ein solcher Zusatz sehr am Platze sein.

(Nach unserer Ansicht ist ein Zusatz von Paraffin zum Cacaoöl unstatthaft, ebenso auch Zusätze von Wachs oder dergleichen. Der niedrige Schmelzpunct des Cacaoöls ist ja gerade das Wichtige bei der Anwendung desselben zu Suppositorien, Vaginalkugeln und Bougies. Ein solcher Zusatz ist um so weniger gerechtfertigt, als es zwei vortreffliche Methoden giebt, die es ganz ausschliessen, dass sich der im Cacaoöl unlösliche Arzneistoff absetzt: 1. Die Methode, die Masse zu den Suppositorien im Mörser kalt anzustossen und dann auszurollen oder in eine Form zu pressen; 2. die Methode, das geschmolzene Cacaoöl mit dem unlöslichen Arzneistoff in einer Flasche zu schütteln, bis das Cacaoöl dickflüssig wird, dann rasch auszugiessen. Redaction der Pharm. Centralh. 1894. 752.)

Allen und Hanbury[2]) geben statt der bisher üblichen konischen Form der *Suppositorien* eine neue mehr olivenähnliche Form mit einem zugespitzten und einem abgeschnittenen Ende an, welche den Vortheil haben, auf leichten Druck den Sphinkter zu passiren und durch die Muskelcontraction selbst nach oben gebracht zu werden, ohne das lästige Nachschieben des Fingers zu erfordern. Diese Form empfiehlt sich besonders für die häufiger zur Anwendung kommenden Nährsuppositorien.

Tincturae.

Caesar & Loretz[3]) in Halle haben die Neuerung eingeführt, dass sie die für die *einzelnen Tincturenansätze erforderlichen Ingredienzien* in der hierzu vorgeschriebenen bez. der dazu geeignetsten Zerkleinerungsform in den Handel bringt. Die Ingredienzien für die zusammengesetzten Tincturen des D. A.-B., Tinct.

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, No. 48.
2) Brit. med. Journ. No. 1744; durch Pharm. Ztg. 1894, 483.
3) Pharm. Ztg. 1894, 268.

Aloës comp., T. amara, T. aromatica, T. Chinae comp. und T. Rhei vinosa, werden fertig gemischt geliefert, von der Firma aber erst bei Eingang der Bestellung in der vorgeschriebenen Zerkleinerungsform gemengt. Ueber den für die Tincturenansätze geeigneten Zerkleinerungsgrad äussert sich die Firma wie folgt:

„Bei Pulvis grossus macht das D. A.-B. bekanntlich den verschiedentlich monirten, in den von der ständigen Pharmakopöecommission vorgeschlagenen Abänderungen aber nicht berücksichtigten Fehler, die Entfernung der beim Zerkleinern entstehenden feineren Pulvertheile vorzuschreiben, wodurch, bei wörtlicher Befolgung der betreffenden Vorschrift, in vielen Fällen eine Qualitätsverminderung der Droge selbst, sowie der daraus hergestellten Präparate eintreten muss, da grade diese bei der Zerkleinerung erhaltenen pulverigen Theile vielfach den wirksamsten Bestandtheil der Droge bilden. Wir tragen dieser Vorschrift desshalb bei der für die verschiedenen Tincturenansätze verlangten groben Pulverform nur da Rechnung, wo es ohne eine directe Gehaltsverminderung geschehen kann. Bei Tinctura Capsici, T. Ratanhae und T. Valerianae empfehlen wir feinere Zerkleinerungsformen zum Ansetzen, da diese sich rascher und vollkommener erschöpfen lassen, als es bei den, von dem D. A.-B. hier weniger zweckmässig gewählten, gröberen Zerkleinerungen der Fall ist."

Obwohl der Gedanke, *Tincturen nach der Percolationsmethode zu bereiten,* im ersten Augenblick vortheilhaft und einleuchtend erscheint, ergaben doch von G. Seeliger[1]) angestellte Versuche Resultate, welche die übliche Methode der Tincturenbereitung des Arzneibuches als die vor der Hand allein richtige und rationelle erscheinen lassen. Es wurde Tinctura Chinae simplex als Ausgangspunct angenommen und je 100 g der officinellen Succirubrarinde derselben Sendung nach drei verschiedenen Methoden behandelt. Einmal wurde obige Quantität nach der Tincturenbereitungsmethode des Arzneibuches extrahirt (I); im zweiten Falle wurden 100 g Cortex Chinae so lange percolirt, bis, inclusive des ausgepressten Percolaturrückstandes, 500 g Tinctur resultirten (II), und drittens wurde eine gleiche Quantität Rinde genau nach Vorschrift des Arzneibuches über Fluidextract behandelt und 100 g desselben hergestellt (III). Die Untersuchung der erhaltenen Tincturen führte zu folgendem Ergebniss (der Procentgehalt ist auf 100 g Rinde zu verstehen):

	Trockenrückstand. %	Gesammtalkaloïde, gravimetrisch. %	Gesammtalkaloïde, volumetrisch. %
Methode I.	23,80	3,231	3,244
„ II.	26,545	3,298	3,546
„ III.	27,345	3,696	3,738
Bestimmung nach D. A.-B. Probe I.	27,36	4,79	4,66
Desgl. Probe II.	26,98	4,814	4,750

Obwohl, wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, das Fluidextract (Methode III) einen geringen Mehrgehalt an Alkaloïd aufweist, als nach I und II, steht dieser unmerkliche Vortheil nicht

1) Pharm. Centralh. 1894, 41.

im Aequivalent zu den practischen Nachtheilen, nämlich der Anwendung der grossen Menge Extractionsflüssigkeit, dem quantitativen Verlust an Weingeist und dem auch nicht gerade bequemen Verfahren der Percolation. Ein wichtiges Resultat aber ist noch aus oben aufgestellter Tabelle ersichtlich: die nach Vorschrift des Arzneibuchs bei Gegenwart einer Base (Ammoniak) extrahirte Rinde zeigt einen bedeutend höheren Alkaloïdgehalt an, als die nur mit verdünntem Weingeist ausgezogene. Es liegt daher der Gedanke nahe, Tincturen, die aus alkaloïdhaltigen Drogen bereitet werden, so zu behandeln, dass die mittelfein gepulverte Droge zunächst 1 bis 2 Tage der Einwirkung einer Base bei Gegenwart von Wasser, welches natürlich vom Wassergehalt des später zu verwendenden verdünnten Weingeistes abzuziehen ist, ausgesetzt und dann erst mit der restirenden Menge Extractionsflüssigkeit versetzt wird. Als Basen kommen Aetzkali- und -natron nicht in Betracht, weil dieselben schwer wieder zu entfernen sind. Ammoniak liesse sich durch Erhitzen wieder verjagen, jedoch würde dadurch gleichzeitig ein Verlust an Alkohol stattfinden, ferner die Tinctur den Nachtheilen ausgesetzt sein, die stets beim Erhitzen entstehen. Höchstens könnte eine gemessene Quantität Normal-Ammoniak verwendet und dann mit der äquivalenten Menge Normalsäure wieder abgestumpft werden. Berücksichtigung könnten ferner Aetzkalk oder gebrannte Magnesia finden. Diese würden mit der mittelfein gepulverten Droge gemengt und das Gemenge dann auf oben angegebene Weise behandelt werden. Resultate über die nach dieser Richtung hin unternommenen Versuche werden seiner Zeit veröffentlicht werden.

Ueber die *Beständigkeit der alkaloïdhaltigen Tincturen* geben E. H. Farr u. R. Wright[1]) interessante Notizen. Die Verf. untersuchten eine Anzahl von Tincturen darauf hin, ob etwa mit der Zeit deren Alkaloïdgehalt eine Aenderung erleide, und fanden, dass, soweit dies nach dem Gehalte der Alkaloïdmenge geschlossen werden darf, die Zusammensetzung der Präparate trotz der Länge der Zeit annähernd dieselbe bleibt, zumal wenn man sie unter normalen Bedingungen aufbewahrt. Die einzigen Ausnahmen bildeten die Tincturen aus Cinchona und Helleborus viridis, indess ist es zweifellos, dass der verminderte Alkaloïdgehalt sich in diesem Falle dadurch erklärt, dass die sich in der Tinctur absetzenden Harz- und Extractivmassen mechanisch Alkaloïdspuren mitreissen. Aber selbst im ungünstigsten Falle übersteigt bei Helleborustinctur der Verlust noch nicht einmal 5 %. Die Untersuchungsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Ueber *gravimetrische und volumetrische Bestimmung der Alkaloïde in Tincturen* verbreiten sich E. H. Farr und R. Wright[2]). Bekanntlich behauptet Caspari (American Pharmaceutical Rewiew Novbr. 92), dass die volumetrischen Gewichtsbestimmungen den gravimetrischen überlegen sind; die letzteren seien durch die in

1) Chem. and Drugg. 1894, No. 746, 183. 2) ebenda 184.

der Alkaloïdmenge enthaltenen Verunreinigungen um 10—20 % beeinflusst. Um der Sache näher zu treten, nahmen die Verfasser von jedem Prüfungsobject zunächst zwei gravimetrische Bestimmungen vor. Dann wurde das Rohalkaloïd der abgedampften Tinctur nach vorherigem Alkalizusatz durch Schütteln mit Chloroform entzogen, dieses zur Entfernung der so gereinigten Alkaloïde mit angesäuertem Wasser ausgeschüttelt und letztere dann wieder durch Schütteln mit Chloroform und Alkalilösung aus der wässerigen Flüssigkeit entfernt. Die Chloroformlösung wurde hierauf zur Entfernung der letzten Spuren von Alkali mit dest. Wasser ausgewaschen und hierauf die directe Titration der Alkaloïde mit $^1/_{20}$ N.-Salzsäure, unter Benutzung von Methylorange, Jodeosin und Phloxin als Indicatoren in Einzelverfahren vorgenommen. Das auf gravimetrischem Wege erhaltene Alkaloïd wurde in einem bekannten Ueberschuss von Normalsäure gelöst und vermittels Normalalkalilösung in ein weisses Porzellangefäss unter Benutzung von Methylorange und Brasilholz als Indicatoren zurücktitrirt. Bei dem Verfahren wurden folgende Prüfungslösungen verwendet: $^1/_{20}$ Norm.-Salzsäure und $^1/_{100}$ Norm.-Baryumhydrat, welches eine schnellere Endreaction als Kali- oder Natronhydrat geben soll; eine Lösung von Methylorange im Verhältniss von 1 grain auf 1 Unze engl. Gewicht; eine Lösung von Brasilholz, die man bereitet, indem man 50 g fein geschnittenes Holz mit 100 cc Wasser eine halbe Stunde lang kocht, das abdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, die Flüssigkeit abkühlt, durchseiht, auf 100 cc auffüllt, 25 cc Alkohol zufügt und dann das Ganze filtrirt; Jodeosin und Phloxinlösung im Verhältniss 1 : 1000. — Aus ihren Arbeiten schliessen die Verfasser, dass die volumetrischen Methoden für die Bestimmung der Aconit- und Colchicumalkaloïde geradezu werthlos sind. Bei der Bestimmung der Cinchonaalkaloïde hat man dadurch fast unüberwindliche Schwierigkeiten, dass die Endreactionen ausserordentlich schwer wahrzunehmen sind. Andererseits scheint die volumetrische Methode zur Bestimmung der Alkaloïde von Belladonna, Conium, Hyoscyamus, Stramonium, Jaborandus, Nux vomica, Lobelia und Opium wohl angezeigt. — Die Verfasser geben ein allgemeines Verfahren zur Bestimmung der Alkaloïde in Tincturen durch Titration mit Normalsäure an. Es werden 25—50 cc der zu bestimmenden Tinctur (bei Tinctura Hyoscyami gegen 100 cc) über dem Wasserbade zur Verjagung des Alkohols abgedampft und wenn nöthig etwas Wasser zugefügt. Der Abdampfungsrückstand wird in einen Scheidetrichter filtrirt, die Abdampfschale nebst dem Filter ausgewaschen, die saure Flüssigkeit alsdann zweimal hinter einander mit kleinen Mengen Chloroform ausgeschüttelt und dieses abgezogen. Letzteres wäscht man mit angesäuertem Wasser aus, giesst dieses, nach vollständiger Abscheidung vom Chloroform, zum Inhalte des Scheidetrichters, den man hierauf alkalisch macht und aus ihm nach und nach durch Schütteln mit Chloroform die Alkaloïde abscheidet. Die Chloroformlösungen bringt man in einen mit Kork gut verschlos-

senen Cylinder und befreit sie durch Auswaschen mit destillirtem Wasser vom beigemengten Alkali. Man giebt dann 1 Tropfen der Jodeosin- oder Phloxinlösung unter Schütteln zu, bis das Chloroform entschieden gefärbt wird, und titrirt hierauf aus einer graduirten Bürette mit $^1/_{20}$ Norm.-Salzsäure. Die Verfasser erhielten folgende Resultate:

Tinctura		Alkaloïdgehalt durch zweimalige Gewichtsbestimmung ermittelt	Alkaloïdgehalt aus directer Titration der Chloroformlösung mit $\frac{N}{20}$ Salzsäure ermittelt			Alkaloïdgehalt ermittelt durch Auflösen des Rohalkaloïds in überschüssiger $\frac{N}{20}$ Salzsäure u. Zurücktitration mit $\frac{N}{100}$ Barymhydrat			
			Methylorange	Jodeosin	Phloxin	Methylorange	Brasilholz	Jodeosin	Phloxin
Aconitum . . .	1	0,013	—	0,018	0,019	0,020	—	0,018	0,018
„ . . .	2	0,014	0,019	0,019	0,022	0,022	0,022	0,022	0,025
Belladonna . .	1	0,022	—	0,022	0,022	0,022	0,021	0,020	0,020
„ . .	2	0,031	0,033	0,032	0,034	0,031	0,032	0,032	0,030
Cinchona . . .	1	0,074	—	0,144	0,145	0,078	—	0,072	0,071
„ . . .	2	0,087	0,093	0,087	0,086	—	0,052	—	—
Conium	1	0,047	—	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042
„	2	0,019	0,017	—	—	—	—	0,016	0,015
Hydrochlorate									
Colchicum . . .	1	0,024	—	—	—	0,005	—	—	0,005
„ . . .	2	0,028	—	—	—	0,006	—	0,005	—
Gelsemium . . .	1	0,019	—	0,018	0,019	0,019	0,017	0,018	0,018
„ . . .	2	0,024	0,024	0,020	0,024	0,027	0,024	0,024	0,024
Hyoscyamus . .	1	0,005	—	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
„ . .	2	0,009	0,010	—	—	0,0085	0,008	0,008	0,0086
Jaborandus . .	1	0,020	—	0,018	0,018	0,017	0,017	0,017	0,017
„ . .	2	0,018	0,018	0,017	0,017	0,018	0,018	0,017	0,018
Lobelia	1	0,009	—	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
„	2	0,009	0,008	0,009	0,009	0,007	0,008	—	—
Nux vomica . .	1	0,043	—	0,044	0,043	0,043	0,042	0,041	—
„ „ . .	2	0,066	0,066	—	—	—	0,066	0,066	0,085
Opium	1	0,100	—	—	—	0,095	0,094	0,095	0,094
„	2	0,100	—	—	—	0,099	0,099	0,097	0,099
Stramonium . .	1	0,011	—	0,011	0,011	0,011	0,011	0,010	0,010
„ . .	2	0,017	0,017	—	—	0,017	0,017	0,016	—
Veratrum viride	1	0,023	—	0,023	0,022	0,019	0,020	0,019	—
„ „	2	0,027	0,027	0,020	0,023	0,023	0,021	0,024	0,019

Für *Tinctura Digitalis* brachte die Commission des deutschen Apothekervereins 1) zur Bearbeitung des Arzneibuches folgende Fassung in Vorschlag:

Zu bereiten aus:

„Einem Theile getrockneter Fingerhutblätter kurze Zeit nach dem Einsammeln derselben" 1

1) Apoth. Ztg. 1894, 620; Aenderungen durch „ " angedeutet.

mit
„Zehn Theilen verdünntem“ Weingeiste . . . . 10.
„Eine Tinctur von dunkelgrüner, später brauner“ Farbe, „dem Geruche der Blätter und bitterem Geschmacke.“

Vorsichtig aufzubewahren.
Grösste Einzelgabe 1,5 g.
Grösste Tagesgabe 5,0 g.

Begründung: Die Vorschrift des Arzneibuches giebt keine Tinctur, welche in einfachem Verhältniss zum angewendeten Kraute steht. Ausserdem ist die Tinctur in Folge verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes der frischen Blätter häufig von ungleicher Stärke und kann nur von den Apothekern hergestellt werden, in deren Nähe die Pflanze wild wächst. Aus diesen Gründen ist der Vorschlag unserer Commission zur Ph. Germ. II wiederholt mit dem Hinzufügen, dass die Tinctur bald nach dem Einsammeln der Blätter dargestellt wird.

Für *Tinctura Ferri acetici aetherea* schlug dieselbe Commission[1]) folgende Aenderungen vor:

Acht Theile Eisen„sub“acetatlösung u. s. w.
. . . . und in 100 Theilen „3,84 bis 4“ Theile Eisen enthält. Spec. Gewicht „1,048 bis 1,052.“
Aetherische Eisenacetattinctur sei klar.
„Vor Licht geschützt aufzubewahren“.

Begründung: Der Nachtrag zum Arzneibuche bringt Liquor Ferri acet. unter der Bezeichnung Liq. Ferri subacetici und ist der Consequenz halber auch hier der neue Name zu wählen. Der gestatteten Schwankung des Eisengehaltes des Liq. Ferri acetici ist auch bei der mit diesem Präparate hergestellten Tinctur Rechnung getragen worden. Die Angabe des spec. Gewichtes ist berichtigt. Der Vorschlag, diese leicht zersetzliche Tinctur nur zur Dispensation bereiten zu lassen, ist auf Widerspruch gestossen. Die Anordnung von Lichtschutz erscheint geboten.

Tinct. Ferri oxydat. comp.; Vorschrift des Vereins der Apotheker Berlins.

75,0 Ferri oxydati sacchar. werden gelöst in
580,0 Aq. dest. und vermischt mit
180,0 Sirup. simpl.
165,0 Spiritus sowie
3,0 Tinct. Aurant.
1,5 „ aromat.
1,5 „ Vanillae
gtt. V Aether acetic.

Tinctura haemostyptica Denzel. O. Langkopf[2]) giebt folgende Vorschrift: Mutterkorn 10,0 g, Weingeist 20,0 g, Schwefelsäure 2,0 g, Wasser 500,0 g werden eingekocht auf 200,0 g. Dann fügt man (zur Abstumpfung der Schwefelsäure) hinzu kohlensauren Kalk 2,0 g. Die nach mehrstündigem Stehen abgepresste Flüssigkeit wird eingedampft auf 70,0 g und alsdann versetzt mit einer Mischung aus 30,0 g Weingeist und 3 Tropfen Zimtöl.

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 620. 2) Pharm. Ztg. 1894, 391.

Diese Tinctur (1 g = 0,1 g Mutterkorn) enthält sämmtliche wirksame Bestandtheile des Mutterkorns in unzersetzter Form und ist von vorzüglicher Wirkung.

J. Denzel[1]) erklärt, dass seine Tinctura haemostyptica Denzel auf andere Weise bereitet wird,, als die Vorschrift von Langkopf angiebt.

Tinctura lichenis islandici; Vorschrift nach v. Oefele[2]). Lichenis islandici 20,0. Ammonii carbonici 1,0. Spiritus 100,0. Infunde, macera per horas viginti quatuor, deinde coque usque ad ebullitionem; massam fervidam cola, filtra.

Tinctura Orleanae. 100 Th. Orlean zieht man mit 100 Th. Wasser, dem 1,5 Th. Kaliumcarbonat zugesetzt sind, aus; hierauf zieht man nochmals mit 100 Th. Wasser und 0,6 Th. Kaliumcarbonat aus. Zuletzt wird noch einmal mit 100 Th. Wasser und 0,6 Th. Kaliumcarbonat ausgekocht. Die vereinigten Auszüge werden auf 60 Th. eingedampft, 12 Th. Alkohol hinzugesetzt und nach einigem Stehen filtrirt[3]).

Tinctura Strophanthi. Bei der Bereitungsweise des D. A. III. wird nur ein Theil des fetten Oeles der Samen entfernt, ein anderer Theil geht in Lösung, und es ist daher beim Filtriren der Tinctur darauf zu achten, dass, wie das D. A. B. angiebt, das etwa noch ausgeschiedene fette Oel von derselben getrennt werde. Die mannigfachen Unzuträglichkeiten, welche der Gehalt der Samen an rückständigem Fette mit sich bringt, lassen sich am besten umgehen, wenn die Entfettung mit Petroläther geschieht; dementsprechend empfiehlt G. B. Schmidt[4]) folgende Vorschrift: 1 Th. gequetschter, durch Behandlung mit Petroläther vom Fett befreiter, dann pulverisirter Strophanthussamen wird mit 20 Theilen verdünnten Alkohols extrahirt. Die Tinctur sei hellgelb und bitter, bleibe mit Wasser vermischt klar und werde auf Zusatz von Aether trübe. Grösste Einzelgabe 0,5 g, grösste Tagesgabe 2 g.

Unguenta.

P. Boa[5]) besprach die *verschiedenen Bereitungsweisen der Salben.* Er bekämpft hauptsächlich das „Kaltrühren" überall da, wo es nicht absolut zur Erzielung einer homogenen Beschaffenheit nöthig ist. Die äusserlichen Vortheile, wie grössere Geschmeidigkeit, Weichheit, schöneres Aussehen wiegen durchaus nicht die Nachtheile auf, welche in allen Fällen die mit Sorgfalt hineingerührte Luft ausübt. Erstens verursacht sie häufig eine Veränderung — Oxydation — der in der Salbe befindlichen Körper und dann beschleunigt sie das Ranzigwerden. Ausserdem erfüllen die kaltgerührten Salben keineswegs ihren Zweck, wenn sie die

1) Pharm. Centralh. 1894, 416. 2) Aerztl. Rundsch. 1896, 677.
3) Südd. Apoth. Ztg.; durch Pharm. Centralh. 1894, 496.
4) Pharm. Weekbl. voor Nederl. 1894, No. 37.
5) The Pharmac. Journ. and Transact.; durch Apoth. Ztg. 1894, 351.

Luft von einer Hautstelle abhalten sollen, und endlich können sie sogar schädlich wirken, insofern mit der nicht sterilisirten Luft eine genügende Anzahl Krankheitserreger hineingepresst werden kann.

Feinheitsgrad von Salbenverreibungen. Die Resorption der den Salben einverleibten medicamentösen Substanzen geht um so besser und rascher vor sich, je feiner die Stoffe in der betr. Salbe vertheilt sind. Die verschiedenen Pharmakopöen haben dieser Erkenntnis in einzelnen Fällen, wie bei Unguentum hydrargyri cinereum Rechnung zu tragen begonnen, indem sie meist fordern, dass mit blossem Auge oder mit der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnehmbar sein sollen; nur die Pharm. United States of Amerika geht einen Schritt weiter, indem sie für die Lupe eine zehnfache Vergrösserung vorschreibt. Auf dem von der letztgenannten Pharmakopöe betretenen Wege fortzuschreiten bemühte sich neuerdings Eugen Dieterich[1]), indem die Körner, aus welchem sich jede bei den Salben in Betracht kommende Verreibung zusammensetzt, einer mikroskopischen Messung unterzogen wurden. Eine möglichst geringe Menge der zu untersuchenden Salbe wurde mit Petroläther oder einem geeigneten Lösungsmittel auf dem Objectträger vom Fette befreit, die restirende Substanz wurde in flüssiges Parraffin gebettet und durch geringes Reiben mit den Deckgläschen möglichst fein vertheilt. Zur Untersuchung gelangten Salben, die mit Maschinen und solche, die in kleinen wie in grossen Mengen mit der Hand hergestellt worden waren. Ausserdem kamen zur Controlle der Handarbeit noch Salben zur Untersuchung, welche in verschiedenen Apotheken mit der Hand hergestellt worden waren. Bei der Angabe der Messungswerthe handelte es sich darum, welche Werthe (Minimum, Medium oder Maximum) als maassgebend aufgestellt werden sollten. Es zeigte sich, dass in allen Salben kleinste Körperchen von fast jedesmal gleicher Grösse gefunden wurden. Es wurden diese in Form der Minimalzahl von der Beurtheilung ausgeschlossen, da sie in Rücksicht auf ihre gleiche Grösse das Medium ungenau gestaltet hätten. Die Maximalzahlen dagegen waren unter sich so verschieden, dass diese in erster Linie berücksichtigt werden mussten. Nach vielen Messungen konnte in zweiter Linie auch ein ungefähres Medium gewonnen werden. Die Grösse der gemessenen Körper ist in Mikromillimeter angegeben. Aus der dem Originale beigegebenen Tabelle ist ersichtlich, dass die besten Salben die Maschinenarbeit liefert und dass mit der Hand nicht immer das geleistet wird, was innerhalb des Bereichs der Möglichkeiten liegt. Nach Ansicht Dieterich's wird ein Arzneibuch in Zukunft seine Forderungen in Bezug auf die Salben nicht durch allgemeine Charakteristik, sondern nur ziffernmässig festlegen dürfen, es wird eine nicht zu überschreitende Grenze feststellen müssen, und hierzu glaubt

1) Pharm. Centralh. 1894. 233.

Dieterich in den von ihm gefundenen Maximalzahlen den Anfang gemacht zu haben.

Die *Resorption einiger Salze durch die Haut beim Einreiben in Form von Salben* hat N. M. Sokolow[1]) studirt. Die in Form von Salben (in Vaselin, Lanolin, Schweinefett) angewendeten Mittel waren Brom- und Jodkalium, Brom- und Chlorlithium und salicylsaures Natrium. Aus seinen Versuchen zieht Verfasser folgende Schlussfolgerungen:

1. Unbeschädigte und ungereizte Haut resorbirt diese Mittel nicht. 2. Die beschädigte Haut saugt dieselben stets auf. 3. Die durch Zusatz zu den Salben von 5—10% Salicylsäure gereizte Haut resorbirt sowohl die Salicylsäure, als auch die angewendeten Mittel. Dasselbe Resultat erhält man auch nach Zusatz von Chloroform und Terpentinöl im Verhältnis von 2 : 10, Veratrin 1 : 100 und Jodtinktur 1 : 10 zu den Salben. Eine Resorption findet auch dann statt, wenn die Einreibungsstelle vorher durch Auflegen von Senfpflaster gereizt war. 4. Die vorher durch intensives Reiben mit Flanell etc. gereizte Haut resorbirt diese Mittel stets. 5. Nach Schwitzbädern und mässigem Abreiben findet keine Resorption durch die Haut statt, nach energischer Abreibung dagegen stets.

Wenn nach dem Einreiben die Haut am anderen Tage an der betreffenden Stelle empfindlich war und die Fettdrüsen ein wenig hervorragten, konnte man schon vorher sagen, dass eine Resorption stattgehabt hatte. War dagegen die Haut normal, so war das Resultat stets ein negatives.

Ueber den *Werth der neueren dermatotherapeutischen Heilmittel* äusserte sich Jessner[2]) folgendermaassen: Lanolin ist als gutes Salbenconstituens zu betrachten, da es sich nicht zersetzt, reizlos und aseptisch ist. Ferner dringt es leicht in die Haut ein und nimmt viel Wasser auf. Der einzige Nachtheil, seine zähe Consistenz, wird durch Anwendung des Adeps Lanae vermieden. Oesipus (unreines Wollfett) ist wegen seines unangenehmen Geruchs weniger beliebt, dem Resorbin scheint die leichte Zersetzlichkeit im Wege zu stehen. Vasogen wird von der Haut und der Schleimhaut gut vertragen und hat ausserdem den Vortheil, Jodoform aufzulösen. Die durch Pulverzusatz consistenter gemachten Pasten sind für unbehaarte Hautstellen recht brauchbar, sobald Massagewirkung nicht in Betracht kommt, dagegen sind Pasten und Salbenstifte ganz entbehrlich. Ihrer sparsamen und sauberen Verwendung halber sind Salbenmulle sehr zu empfehlen. Von den Pflastern werden hauptsächlich diejenigen hervorzuheben sein, welche Kautschuk und Lanolin zur Basis haben, unter Umständen sind auch Guttaperchamulle vorzuziehen.

Zur *Anfertigung von Resorbinsalben* giebt C. Wallstab[3]) folgende Winke:

Ein gutes Resultat wird erhalten, wenn man der Salbe 1% fein gepulverten Tragant zusetzt. Dieser wird trocken mit den verschiedenen Arzneistoffen innig gemischt und dann das Resorbin in kleinen Portionen allmälig zugegeben. Auf diese Weise wurden hergestellt: Acid. salicylic.-Resorbin,

---

1) Pharm. Ztschr. f. Russland 1894, 195. 2) Durch Pharm. Centralh. 1894, 202. 3) Pharm. Ztg. 1894, 708.

Acid. boric.-Resorbin, Tumenol-Resorbin, Resorcin-Resorbin, Naphthol-Resorbin und Acid. pyrogallic.-Resorbin. — Bei der aus Jod und Jodkalium bestehenden Salbe war dieser Zusatz von Tragant nicht zweckmässig. Hier erhält man dadurch ein gutes Resultat, dass man die abgewogene Resorbinmenge in einen weiten, etwas angewärmten Salbenmörser giebt und sie eine Viertelstunde lang tüchtig durchrührt. Wenn auch auf diese Weise der Verlust an Wasser nur gering ist, so ist er doch genügend, um eine ganz tadellose Salbe ohne Neigung zur Wasserabscheidung herzustellen. — Sulfur, Bismut. subnitr., Hydrarg. praecip. alb., Ol. Rusci, Bals. peruv., Arg. nitr. c. Bals. peruv., Europhen und Hydr. oxydat. flav. liefern durch einfaches Zusammenmischen mit Resorbin eine gute Salbe. — Bei Zinc. oxydat. empfiehlt es sich, dasselbe im Mörser ganz fein zu pulvern und mit der Hälfte seines Gewichtes an Oel anzureiben, bevor man das Resorbin zusetzt. — Die Darstellung einer Salbe mit Liq. Alumin. acet. gelingt nur dann, wenn vorher dem Resorbin die Flüssigkeitsmenge des zuzusetzenden Liq. alumin. acet. durch Verdunsten (Rühren im erwärmten Mörser) entzogen ist. Da diese Salbe nach kurzer Zeit ziemlich fest wird, so ist ein Zusatz von etwas Mandelöl wohl anzurathen.

Unguentum aceti (Essigsalbe). Adipis Lanae 20. Unguenti simpl. 10. Aceti 40[1]).

Um eine *feine Vertheilung des Aristols und Jodols in Salben* zu erzielen, verreibt man nach einer Mittheilung von C. van Wesselingh[2]) diese Arzneimittel mit einem Theil des zu verwendenden Salbenkörpers und etwas Aether so lange, bis der Aether verflüchtigt ist. Demnächst setzt man der Mischung den Rest des Salbenkörpers zu.

Borsalicylcrême. Vorschrift von L. Bernegau[3]). Borsalicylat 20,0 erwärme im Dampfbade mit Arnica-Glycerin 40,0 und füge zu Lanolin 18,0 Vaselin. American. 22,0. Das Arnica-Glycerin wird durch 8tägigen Auszug von 1 Theil Arnica-Blüthen mit 9 Theilen Glycerin und Filtriren erhalten.

Eine recht beherzigenswerthe Mittheilung über die Unzuträglichkeiten der häufig üblichen Herstellung der *Carbolsalbe* durch einfaches Mischen macht J. Kn[4]). Es wird dort mit Recht hervorgehoben, dass die auf diese Weise günstigsten Falles in kleinen Tröpfchen in der Salbe vertheilte, meist aber nach längerem Stehen zu grossen Tropfen wieder zusammengeflossene verflüssigte Carbolsäure ätzend auf die Haut wirkt. Es muss vielmehr verlangt werden, dass Carbolsalbe eine Lösung der Carbolsäure in dem Fettkörper sei und mithin durch Zusammenschmelzen von krystallisirter Carbolsäure mit dem betreffenden Fett hergestellt werde.

Unguentum diachylon. Ein Mitarbeiter der Schweizerischen Pharmakopöekommission (C. N.) hat Versuche angestellt, das Verfahren zur Darstellung der Hebra'schen Salbe, welche nach dem D. A.-B. bekanntlich durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Bleipflaster und Olivenöl gewonnen wird, zu verbessern und zu vereinfachen, wenigstens gegenüber der Darstellungsweise der Schweizerischen Pharmakopöe, nach welcher Bleioxyd und Olivenöl als Ausgangsmaterial dienen. Zu diesem Zwecke lässt Verfasser[5])

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 341. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm u. s. w. 1894. Mai. 3) Apoth. Ztg. 1894, 877. 4) Pharm. Ztg. 1894, 432; s. auch Jahresber. 1893, 645. 5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. Nr. 43.

anstatt Bleioxyd frisch gefälltes Bleihydroxyd, welches durch Ausfällen einer Lösung von 34 Th. Bleiacetat mit 21,5 Th. Natronlauge (spec. Gew. 1,33 = annähernd 30 % NaOH) gewonnen wird, mit Olivenöl verseifen. Die Fällung soll man direct in der tarirten Pflasterpfanne vornehmen und den Niederschlag durch Dekantiren auswaschen, worauf je 40 Th. Olivenöl und benzoïnirtes Schweinefett hinzugefügt werden, um hierauf bis zum Gewicht von 100 Th. einkochen zu lassen. Dann ist alles überschüssige Wasser verdunstet und die Salbe ist fertig. Die Arbeit soll weniger als eine Stunde dauern wenn über freiem Feuer vorgenommen, soll aber auch im Dampfbade bewerkstelligt werden können.

Hindersin[1]) theilt mit, dass glycerinhaltiges Bleipflaster sich zur Darstellung der Salbe durch Zusammenschmelzen mit Oel und Fett am besten eigne und dass es sich zu diesem Zwecke empfehle, das Pflaster gar nicht zu malaxiren und auszuwaschen. (s. auch Emplastrum Lithargyri S. 575).

Obwohl es selten vorkommen dürfte, dass durch den *Gebrauch Hebra'scher Salbe eine Bleivergiftung* veranlasst werden kann, glaubt N. Pässler[2]), die an einem 1¾ Jahr alten Kinde nach ausgiebigem Gebrauch von Diachylonsalbe aufgetretenen Vergiftungserscheinungen: Nierenentzündung und Albuminurie in Verbindung mit Mundschleimhautentzündung auf eine acute Bleivergiftung zurückführen zu müssen; es wird sich daher empfehlen, mit bleihaltigen Heilmitteln jeder Art bei ganz kleinen Kindern besonders vorsichtig zu sein.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Die Verreibung des Quecksilbers empfiehlt E. Buch[3]) mit Hülfe von Lanolin. anhydric. vorzunehmen und zwar nach folgender Vorschrift: Quecksilber 1000, wasserfreies Wollfett (Lanolin anhydric.) 250, Schweineschmalz 1140, Hammeltalg 610.

Auf einen Uebelstand manches fertig bezogenen *Unguentum Hydrargyri ciner.* wies E. Mylius[4]) hin, darin bestehend, dass das Abtödten des Quecksilbers durch einen Zusatz von Kautschuklösung bewirkt wird. Beim Schmelzen solcher Salbe setzt sich das Quecksilber, von Kautschuk umhüllt, als feste Masse am Boden ab.

Quecksilbersalbe wird von Ostermeyer in München in Glastuben mit Scaleneintheilung in den Handel gebracht, aus denen sich die mit Resorbin bereitete Salbe in bestimmtem Quantum durch Hineinschieben des Bodens bis zu den bestimmten Skalenstrichen spritzenartig herausdrücken lässt[5]).

Vermittels Resorbin hergestellte Quecksilbersalbe bringt auch die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in dosirter Packung in den Handel. Eine mit Scala versehene Glasröhre enthält 30 g Quecksilbersalbe; nach Entfernung der zinnernen

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 800. 2) Münch. Med. Wochenschr. 1894 No. 5. 3) Pharm. Ztg. 1894. 40. 4) Pharm. Ztg. 1894. 319. 5) Pharm. Ztg. 1894, 407.

Verschlusscapsel wird ein beigegebener Glasstab durch eine Oeffnung im Boden des Röhrchens eingeschoben, und so die verlangte Menge Quecksilbersalbe am oberen Ende der Röhre herausgedrückt und dem Patienten zugemessen, indem jeder Grad der Scala annähernd 1 g Quecksilbersalbe entspricht.[1])

Unguentum Plumbi. A. J. Hendrix[2]) hat Versuche über das Gelbwerden der Bleisalbe angestellt. Er verwendete Gemische von Bleiessig mit frischem, selbst ausgelassenen Schweinefett, mit amerikanischem Schweinefett, mit ranzig gewordenem und mit Lanolin. Schon am dritten Tage zeigte sich bei den ersten drei Versuchen, dass die Oberfläche der Salbenmasse gelb gefärbt war, und zwar am intensivsten bei dem ranzigen Schweinefett. Die gelbe Farbe verbreitete sich von Tag zu Tag mehr nach der Mitte der Salbenmasse zu. Die Bleiessig-Lanolin-Mischung hielt sich am längsten, doch schliesslich begann auch hier ein Gelbwerden der Masse sich bemerkbar zu machen. Verfasser hat den Grund der Färbung zu erforschen gesucht und festgestellt, dass dieselbe auf die Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist. Der Wassergehalt begünstigt die schnelle Oxydation. Schüttelt man gelb gewordene Bleisalbe mit Aether, so nimmt dieser die Färbung auf; fügt man einige Tropfen concentrirte Essigsäure zur ätherischen Lösung, so entsteht ein Niederschlag, welcher eine miniumähnliche Farbe besitzt. Auf Zusatz von Salpetersäure zum Niederschlag scheidet sich braunes Bleisuperoxyd ab. Verfasser ist der Ansicht, dass in der gelbgewordenen Bleisalbe eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit einer durch Zersetzung des Fettes entstandenen Säure vorliegt.

Eine interessante, von C. N[3]) mitgetheilte Wahrnehmung ist die, dass *Ungt. Plumbi,* wenn es aus Bleiessig und gebleichtem Vaselin, nicht Ungt. Paraffini dargestellt wird, leicht braun wird, so dass man annehmen muss, dass Schwefelreste vom Bleichen des Vaselins mit schwefliger Säure zurückgeblieben sind (s. auch S. 316).

Das *Unguentum vegetabile* der Firma Koch u. Becker in Friedenau bildet eine crêmeartige, gelblichweisse dünne Salbe von nicht unangenehmem Geruch, welche aus Wachs, Oel und Wasser bestehen soll. Sie trocknet beim Stehen an der Luft schnell ein und gehört daher zu den in der ärztlichen Praxis für gewisse Fälle sehr geschätzten Kühlsalben, welche durch ihre bis zur Erreichung einer bestimmten krustenartigen Consistenz fortgesetzt stattfindende Wasserabgabe auf entzündete Hautstellen einen wohlthätig kühlenden Einfluss ausüben. Wenn man erwartet, mit den genannten Emulsionen Salbengrundlagen geschaffen zu haben, welche die gebräuchlichen Fettsubstanzen ersetzen könnten, so dürfte dies nicht zutreffen, denn es ist bei diesen Grundlagen nicht allein jede Schmelzung oder überhaupt höhere Erwärmung, sowie bei Ungt. vegetabile das Mischen mit Liq. Plumbi subacetici,

1) Apoth. Ztg. 1894. 256. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers, 1894, 89.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894 Nr. 43.

Argent. nitric. und Hydrarg. bichlor. zu vermeiden, sondern es wird auch der kühlende Effect nicht immer in der Absicht des Arztes liegen [1]).

Unguentum vegetabile besteht nach Angabe der Firma Koch u. Becker aus der Emulsion eines Pflanzenwachses mit Oel, Wasser und Borax. Als Vorzüge des Unguentum vegetabile werden angeführt: hohe Wasseraufnahmefähigkeit, antiseptische Wirkung und absolute Haltbarkeit. Auch soll sich die Salbe mit allen in Frage kommenden Substanzen, ausgenommen Silbernitrat, Bleiacetat und Quecksilberchlorid (wegen des Boraxgehalts), mischen lassen [2]).

Weitere Mittheilungen über Unguentum vegetabile veröffentlichten Ad. Parchem [3]) sowie H. Werner [4]). Ein ungenannter Einsender [5]) gab die *Zusammensetzung* wie folgt an: Alkaligehalt 0,27, Fettsäure (gebunden) 1,67, Fettgemisch (Oel und Wachs) 48,83, Wasser 49,23 %.

Vaselinum und Unguentum Paraffini. Wegen der häufigen Verwechselungen zwischen diesen beiden Präparaten ist der Berliner Apother-Verein dahin übereingekommen, dass unter Vaselinum das gelbe amerikanische Vaselin, unter Vaselinum album das gebleichte amerikanische Vaselin und unter Unguentum Paraffini die nach dem D. A.-B. (III) hergestellte Paraffinsalbe verstanden werden soll.

Ueber *Zinksalben mit Borsäure* machte Seyd [6]) folgende Mittheilung: Eine Salbe, bestehend aus: Zinc. oxyd., acid. boric. āā 10,0, Vaselin. 20,0 verursachte heftige Schmerzen auf einer schlecht granulirenden Wunde, so dass Zweifel rege wurden, ob diese Salbe in der That der Vorschrift entspräche. Die ausführliche Untersuchung ergab, dass die Bestandtheile in der vorhandenen Menge und guten Beschaffenheit vorhanden waren. Die Erklärung für die offenbar ätzende Wirkung bot der Umstand, dass ZnO mit Borsäurelösung kalt geschüttelt nach dem Abfiltriren, Zusatz von wenig Essigsäure und H_2S erhebliche Mengen des Zinkoxyds gelöst zeigte. Noch stärker trat die Reaction auf bei vorherigem Zusatz von etwas NaCl. In dem Wundsecret tritt letzteres bekanntlich auf und ist der Schluss berechtigt, dass die sich unter diesen Umständen bildende Zn-Verbindung den heftigen Reiz auf die Wunde ausübt. Die Salbe dürfte sonst als durchaus reizlos gelten, im vorliegenden Falle aber diese Eigenschaft nicht in Anspruch nehmen können. Ferner kann geschlossen werden, dass wasserhaltige Salbenkörper, wie Lanolin, Ungt. leniens usw. noch weniger geeignet sind, wenn man eine lediglich milde Salbe dieser Zusammensetzung ins Auge fasst.

Auf Grund der Schlussfolgerungen Seid's hält die Pharm. Ztg. das von Koll (s. Jahresber. 1893, 282) an Stelle von Zinkoxyd und Borsäure empfohlene *Zinkborat* nicht für empfehlenswerth.

1) Pharm. Ztg. 1894. No. 79. 2) Pharm. Ztg. 1894. 728. 3) Pharm. Ztg. 1894. 656 u. 709. 4) ebenda 671. 5) ebenda 709. 6) Pharm. Ztg. 1894. 776.

Vina.

H. Barnouvin[1]) hat an einer grösseren Reihe von Versuchen — übrigens in Uebereinstimmung mit einer Anzahl anderer Autoren — nachgewiesen, dass die *Darstellung der medicinischen Weine* (China-, Coca-, Enzian-, Colombo-, Helenium-, Quassia- und Absinthwein) durch Percolation nicht nur keinen Vortheil vor der Maceration biete, sondern dass sogar die durch Percolation dargestellten Präparate dem Verderben leichter ausgesetzt sind, weil sie bei ihrer Darstellung reichlich Keime aus der Luft aufnehmen können. Dieser Uebelstand wird nicht durch den Vortheil des Percolationsverfahrens compensirt, welcher nach Barnouvin einzig und allein in der schnelleren Ausführung besteht.

Vinum Chinae. In der österreichischen Pharmaceutischen Gesellschaft (Januarsitzung) wurde zur Bereitung von Chinawein die Methode von Kremel sehr warm befürwortet, nach welcher zuerst durch einen Kalkzusatz die Alkaloïde der Chinarinde aufgeschlossen und zugleich Chinaroth und Chinagerbsäure ausgefällt werden, worauf man durch einen Zusatz von Weinsäure den ursprünglichen Säuregehalt des Weines wieder herstellt. Die Vorschrift lautet: 100 Th. Chinarinde werden mit 10 Th. Kalk gemischt, dann mit 100 Th. Alkohol und mit 2000 Theilen Wein versetzt; nach 14tägigem Stehen wird filtrirt und auf 1 l Chinawein 7,0 g Weinsteinsäure zugesetzt. Bei dem Entfernen der Gerbsäure mittels Gelatine nach E. Dieterich's Vorschrift soll der Wein einen eigenthümlichen Geschmack annehmen und das Klarbleiben des Präparates nicht völlig erreicht werden. Von anderer Seite wird das bestritten und behauptet, dass Dieterich's Vorschrift einen durchaus klarbleibenden Wein liefere. Die Kalkmethode soll ein Präparat geben, welches in ganz gefüllten dunklen Flaschen sich 2—3 Monate lang völlig klar erhält. — Die Aeusserung, dass Chinawein, nach Dieterich's Vorschrift mit Gelatine hergestellt, einen eigenthümlichen Geschmack annehme und das Klarbleiben des Präparates nicht völlig erreicht werde, wurde in der darauffolgenden Sitzung der Gesellschaft dahin richtig gestellt, dass Abscheidungen dieses Präparates allerdings in der Kälte zu beobachten seien, dass diese sich aber bei Zimmertemperatur wieder vollständig lösen. Der eigenthümliche Geschmack, welchen namentlich Dalmatinerweine nach dem Detanniren mit Gelatine zeigen, verliere sich bei längerem Lagern vollständig[2]).

Verbandstoffe.

Ueber die *Gehaltsnormirung bei Verbandstoffen* bestehen verschiedene Anschauungen. Nimmt man an, man stellte unter Verwendung von Weingeist und Aether als Lösungsmittel (welche wieder verdunsten) aus 100,0 g hydrophiler Gaze 50,0 g Jodoform,

---

1) Durch Pharm. Ztg. 1894. 743.
2) Pharm. Ztg. 1894. 101 u. 198.

30,0 g Colophon und 15,0 g Glycerin Billroth'sche (klebende) Jodoformgaze her, so ist dieselbe eine 50 %ige, wenn man den Gehalt auf die dazu verwendete Gaze berechnet; sie ist aber nur als $33^1/_3$ %ig zu bezeichnen, wenn man denselben auf Gaze plus Jodoform berechnet, oder sie muss gar nur wenig mehr als 25 %ig genannt werden, wenn man ihn auf die fertige Jodoformgaze, d. h. Gaze plus Jodoform plus Colophon plus Glycerin berechnet. Der Verfasser des Kapitels über Prüfung der Verbandstoffe in Böckmann's „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" scheint sich mit der von Paul Hartmann vertretenen Anschauung zu identificiren, wonach der Procentgehalt der Verbandstoffe an wirksamer Substanz auf den fertigen Verbandstoff und nicht auf das Gewicht des ursprünglichen Rohmaterials zu berechnen sei, da dieses sich in vielen Fällen nur schwer und ungenau ermitteln lasse. Bei niedrigprocentigen Verbandstoffen und bei geringwerthigen Materialien ist der Unterschied allerdings kein erheblicher, bei hochprocentigen hingegen fällt diese Verschiedenheit in den Anschauungen allerdings sehr ins Gewicht. Jodoformgaze und -Watte werden jedenfalls dann unbedingt einen richtigen Procentgehalt aufweisen, wenn bei der Darstellung derselben zunächst Zusätze wie Colophon und Ricinusöl, die ja auch bei der Bestimmung des Jodoforms in der fertigen Waare sehr hinderlich sind, vermieden werden. Das Jodoform kann durch tüchtiges Verarbeiten mit der Gaze oder Watte denselben so vollkommen einverleibt werden, dass ein Ausstäuben nicht mehr erfolgt. In der Verbandstofffabrik von M. Hellwig-Berlin geschieht dies mit Hilfe einer dazu besonders construirten Maschine. Zur Herstellung von 10 %iger Jodoformgaze oder -Watte werden in derselben 90 Th. des Verbandmaterials mit 10 Th. gepulvertem Jodoform derart verarbeitet, dass die in Arbeit genommenen 10 Th. Jodoform völlig gleichmässig von den Baumwollenfasern aufgenommen werden [1]).

Sterilisirung von imprägnirten antiseptischen Verbandstoffen. D. R.-P. 72660 für August Mylius in Berlin, Zusatz zum Patent Nr. 71404 (s. Jahresber. 1893, 649). Das im Hauptpatente beschriebene Verfahren ist in der Weise abgeändert, dass man die pulverförmigen antiseptischen Mittel durch geeignete Verreiber in den Webestoff derartig hineinreibt oder hineinpresst, dass die Gewebeschicht, welche die Hauptmasse des antiseptischen Stoffes ist, in der Mitte liegt und auf beiden Seiten von nicht mit antiseptischen Stoffen durchsetzten Gewebeschichten überkleidet wird, welche eine nachtheilige Berührung des Wasserdampfes mit den in die mittlere Gewebeschicht eingebetteten antiseptischen Mitteln verhindern.

Als ein oberflächliches Zeichen zur *Erkennung, ob ein Verbandstoff sterilisirt ist oder nicht,* war von Hochenegg (s. Jahresber. 1893, 649) vorgeschlagen worden, eine Mischung aus Alizarinpaste und Aluminiumacetat vor der Sterilisation auf die Verband-

1) Pharm. Ztg. 1894. 458

stoffe aufzutragen, und da diese Mischung die Eigenschaft besitzt, bei 107° roth zu werden, so würde dies ein sicheres Zeichen sein, um zu erkennen, ob der Verbandstoff auch an der bestrichenen Stelle einer Erhitzung bis 107° ausgesetzt war, wenn nicht dadurch die ganze Probe illusorisch gemacht würde, dass durch Ammoniak ohne jede Erhitzung derselbe Farbenumschlag hervorgebracht wird[1]).

Papierverpackung des Verbandmaterials. Van Kettel[2]) hat einige Versuche über die Durchlässigkeit bestimmter Papiersorten angestellt und empfiehlt zu diesen Prüfungen die Methode, welche Forster im Arch. f. Hyg., Bd. 17, p. 393, angegeben hat. Bei der Verpackung von Verbandstoffen — sagt Kettel — ist peinlichste Sauberkeit eine der Hauptbedingungen. Wenn dieselbe auf die Tische und alle Geräthe, sowie die Wände der betreffenden Räume und auf die Kleidung der Arbeiter ausgedehnt wird, so ist es überflüssig, dabei mit Carbolsäure, deren Geruch überall anhaftet, oder mit Sublimatlösung, deren Verwendung dem Personal gefährlich werden kann, zu hantiren. Der Auswahl des zu verwendenden Einwickelpapiers ist grosse Aufmerksamkeit zu schenken, denn es werden dazu mitunter Papiere verwendet, bei denen von stoffdichter Abschliessung keine Rede sein kann. Hingegen giebt es Papiere, welche nach Kettel's Untersuchungen eine hinreichende Sicherheit für die stoffdichte Abschliessung sterilisirter Watten nach Aussen hin bieten. K. nennt als solche die Marken „Gezondheids Behangselpapier“ und „Sanitary paper“ der Firma C. B. Schneider in Amsterdam. Im Anschluss hieran hat K. Versuche angestellt, um zu ermitteln, in wie langer Zeit ein Packet Watte nach der Sterilisirung im strömenden Wasserdampf von 110° die aufgenommene Feuchtigkeit wieder abgeben kann. Er fand, dass ein Packet Watte von 496,12 g nach einstündigem Trocknen bei 100° 13,6 g Wasser verloren hatte und trocken war. Das Papier, dessen Permeabilität durch das Sterilisiren vermindert worden war, erwies sich nach dieser Prüfung noch als hinreichend permeabel, um den gesammten Wassergehalt, den die Watte beim Sterilisiren aufgenommen hatte, entweichen zu lassen.

Der Referent der Apoth. Ztg. (1894, 351) wendet seit mehreren Jahren zum *Einwickeln sterilisirter Verbandstoffe* eine innere Umhüllung von Filtrirpapier und eine äussere von Pergamentpapier an. Die Verbandstoffe werden in der Filtrirpapierumhüllung in den Sterilisationsapparat gebracht, nach etwa ¼stündiger Vorwärmung eine halbe Stunde bei einer Viertel Atmosphäre Ueberdruck durchdämpft und endlich noch etwa eine halbe Stunde in dem mit doppeltem Mantel versehenen geöffneten Apparat nachgewärmt, um sie vollständig zu trocknen. Alsdann werden die Stoffe aus dem Apparat herausgenommen und in Pergamentpapier gewickelt. Man kann die Verbandstoffe auch gleich mit beiden

1) Pharm. Ztg. 1894, 459. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. u. s. w. 1894, durch Pharm. Ztg. 1894, 272.

Umhüllungen in den Apparat bringen, es ist alsdann nur eine längere Durchdämpfung und längeres Nachtrocknen erforderlich.

Ein ähnliches Verfahren wird neuerdings in der M. Hellwigschen Fabrik in Berlin in Anwendung gebracht. Danach wird die Watte in bestimmten Quantitäten oder das event. für bestimmte Zwecke fertig zusammengestellte Material rollenförmig in Fliesspapier verpackt und die an beiden Enden zusammengedrehten Enden der Verpackung zusammengebunden. Diese Packete werden hierauf eine Stunde im strömenden Wasserdampfe sterilisirt und es gestattet die Fliesspapierpackung begreiflicherweise der Sterilisationshitze ungehinderten Zutritt bis ins Innere. Nachdem das Material darauf durch trockne Hitze im Sterilisationsapparate getrocknet worden ist, werden die Fliesspapierpackete ohne dieselben zu öffnen (allerdings mit der Hand) unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln in sterilisirtes Pergamentpapier, welches sich keimundurchlässig erwiesen hat, verpackt und abermals trockner Hitze von über 100° längere Zeit hindurch ausgesetzt[1]).

Um *vollständige Sterilität und richtigen Gehalt der Jodoformbinden gewährleisten zu können,* empfiehlt P. Woltering[2]) den Apothekern das folgende Verfahren der Selbstdarstellung. Die Gazebinden werden gewogen und das Gewicht wird notirt. Demnächst erfolgt die Sterilisirung der Binden im heissen Wasserdampf. Die so sterilisirten Binden werden in einem Blechgefäss mit übergreifendem Deckel aufbewahrt. Eine Sterilisirung der bereits mit Jodoform imprägnirten Binden ist nicht angängig, weil einmal die Stoffe missfarbig werden, weiterhin aber auch das durch Zersetzung des Jodoforms frei werdende Jod zerstörend auf das Gewebe einwirkt und dieses brüchig macht. (Nach Versuchen des Referenten der Apoth. Ztg. gehen ausserdem beim Sterilisiren von Jodoformverbandstoffen im heissen Wasserdampf ganz bedeutende Mengen von Jodoform verloren, so dass man ausser Stande ist, auch nur annähernd den verbleibenden Jodoformgehalt anzugeben.) Das Jodoform wird nach de Vos dadurch sterilisirt, dass man es in einer braunen Flasche mit einer einprocentigen wässerigen Sublimatlösung übergiesst und 3—4 Tage stehen lässt. Man giesst alsdann die Sublimatlösung durch einen sterilen Wattepfropfen ab und trocknet das Jodoform, indem man die Flasche in einen Exsiccator stellt. Man nimmt nun mit den durch die Seifen-, Sublimatwasser- und Alkoholwaschung sterilisirten und nicht getrockneten Händen die Binde und bringt sie in ein sterilisirtes Becherglas, welches sie möglichst ausfüllt. Alsdann wird mit einem sterilisirten metallenen Löffelchen das Jodoform abgewogen, und zwar 12½ g auf 100 g Gewicht der Binde. Mit Rücksicht auf den unvermeidlichen Verlust erhält man so 10%ige Binden. Als Lösungsmittel werden ⅓ Aether und ⅔ Benzol verwendet; der Mischung werden 3% Paraffin. liquidum zugesetzt. Auf 30 g Gewicht der Binde werden

1) Pharm. Ztg. 1894. 459.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. etc. 1894. März.

50 g dieser Mischung gebraucht. Man giesst nun die Jodoformlösung über die Binde, lässt einige Zeit stehen, nimmt die Binde heraus und rollt sie auseinander, wobei die Aetherbenzolmischung verdampft. Alsdann rollt man die Binde auf einer Wickelmaschine, die eine Sterilisirung derjenigen Theile, die mit der Binde in Berührung kommen, erlaubt, zusammen und wickelt sie in Stanniol, das gleichfalls im heissen Wasserdampf sterilisirt ist, ein. (Nach Ansicht des vorgenannten Referenten geht das Maass der bei diesem Verfahren auf die Sterilisirung verwendeten Zeit und Mühe denn doch weiter, als es in der Praxis innegehalten werden kann und braucht. Dass man die Verbandstoffe vor der Imprägnirung sterilisirt, ist eine ohne Zweifel empfehlenswerte Vorsichtsmaassregel. Dass man aber das Jodoform für diesen Zweck auf dem angegebenen umständlichen Wege sterilisirt, ist überflüssig. Pathogene Keime überleben das selbst kurze Verweilen in einer Lösung von Jodoform in Aether und Benzol ganz gewiss nicht. Will man aber einmal die Sterilisirung auf die Spitze treiben, so darf man nicht mit den Händen die imprägnirte Binde an der Luft auseinander- und wieder zusammenwickeln u. s. w. Der ganze Erfolg der vorhergehenden mühsamen Sterilisirungen ist dann wieder in Frage gestellt. Es erübrigt dann eben nichts anderes, als die fertig imprägnirte Binde in der Umhüllung zu sterilisiren, und was für Nachtheile damit verbunden sind, ist oben schon angedeutet.)

Zur *Prüfung der Jodoformgaze* empfiehlt Jaworowsky[1]) folgende, etwas umständliche, aber sichere Methode:

Man nimmt 2 Stücke der zu prüfenden Gaze von gleichem Gewichte (5 g); das eine Stück dient zur Jodoformbestimmung, das andere zur Bestimmung des Gewebes. Das erstere wird in kleine Theile geschnitten, in einen Kolben von 1—$1^1/_2$ l Inhalt gebracht, mit 500—600 g Wasser, welchem 30—40 g Chlorcalcium zugesetzt sind, übergossen und aus dem Sandbade destillirt. Das Jodoform geht mit den Wasserdämpfen, welche sorgfältig gekühlt werden müssen, über. Das Destillat lässt man 5—6 Stunden absitzen, zieht einen Theil mit Hilfe des Hebers ab und schüttelt den Rest mit Petroläther aus. Die Petrolätherauszüge lässt man bei Zimmertemperatur verdunsten und bestimmt den Jodoformrückstand auf zwei verschiedene Arten: 1. Er wird im Kolben mit 4 cc verdünnter Schwefelsäure übergossen, zu welcher 6—10 Tropfen Salzsäure hinzugesetzt sind; die Mischung wird umgeschüttelt, wobei die Abscheidung des Jods vor sich geht, mit 30 cc Wasser verdünnt und wiederholt mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die erhaltene Jodlösung wird mit 20—120 cc $^1/_{10}$-Normal-Natriumhyposulfitlösung (bis zur völligen Entfärbung) geschüttelt, mit Stärkekleister versetzt und mit $^1/_{10}$-Normal-Jod-Jodkaliumlösung titrirt. Die vom Schwefelkohlenstoff befreite Flüssigkeit kann etwas entfärbtes Jod enthalten. Um letzteres zu bestimmen, wird die Flüssigkeit während mehrerer Stunden der Einwirkung von Zink unterworfen, darauf wird sie in einen Kolben gegossen, mit einigen Tropfen Schwefel- und Jodsäure versetzt und, wie oben beschrieben, mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt. — 2. Die zweite Methode besteht in Folgendem: Zu dem im Kolben befindlichen Jodoform werden ungefähr 2 g Kaliumchlorat und 10 g Salzsäure hinzugefügt, dann lässt man die Mischung einige Stunden stehen, wobei dieselbe von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt wird. Das Jodoform zersetzt sich, was daraus zu ersehen ist, dass die Flüssigkeit farblos wird. Zur Zerlegung der Jodverbindungen fügt man der Flüssigkeit etwas Zink und 10—15 cc ver-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893 durch Apoth. Ztg. 1894. 9.

dünnte Salzsäure hinzu. Nach Verlauf einiger Stunden wird die farblose Flüssigkeit mit Jodsäure vermischt. mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt und darauf wie oben beschrieben, verfahren. Zur Bestimmung des Gewichts der Gaze wird das zweite Stück zuerst mit Benzin, dann mit Aether behandelt, getrocknet und gewogen. — Die Menge des nach der ersten Methode bestimmten Jodoforms wird in Prozenten nach folgender Formel berechnet:

$$x = \frac{\left\{\left[(a-b) \cdot 0{,}0127\right] + \left[(c-d)\frac{127}{12{,}000} + \frac{e}{14{,}000}\right]\right\} \cdot 39{,}400}{381 \cdot f}$$

x bezeichnet den Prozentgehalt des Jodoforms.
a = Zahl der cc $^1/_{10}$ Norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung (s 1).
b = Zahl der cc $^1/_{10}$ Norm. Jodjodkaliumlösung (s. 1).
c = Zahl der cc $^1/_{10}$ Norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung (s. 2).
d = Zahl der cc $^1/_{10}$ Norm Jodjodkaliumlösung (s 2).
e = Zahl der cc des abgeheberten Wassers.
f = Gewicht in Grammen der mit Benzin bearbeiteten Gaze.

Das nach der zweiten Methode bestimmte Jodoform wird berechnet nach der Formel:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 25019}{22850 \cdot c}$$

a = cc der Lösung $Na_2S_2O_3$;
b = cc der Jodlösung;
c = das Gewicht in Grammen des Gewebes.

Zur *Bestimmung der Salicylsäure in Verbandstoffen* bringt man nach M. Barthe[1]) 4 g des Verbandstoffes in eine Schale, übergiesst denselben mit 100 g Aq. dest., dem etwas Spiritus zugesetzt ist, erwärmt auf etwa 50 C. und lässt eine Stunde stehen. Sodann bringt man Verbandstoff und Flüssigkeit auf einen Trichter, wäscht fünf bis sechs Mal mit lauwarmem Wasser aus, bis das Waschwasser durch sehr verdünnte Eisenchloridlösung nicht mehr violett gefärbt wird und titrirt mit Zehntelnormallauge unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indicator. — Leichter und schneller gestaltet sich die Bestimmung, wenn man 4,0 Verbandstoff mit 270 cc Wasser und 30 cc Zehntelnormallauge eine Stunde hindurch auf 40—45° C. erwärmt, etwa verdampfte Flüssigkeit nach Ablauf dieser Zeit ergänzt, 200 cc abfiltrirt, 20 cc Zehntelnormalsalzsäure zusetzt und nun die Salicylsäure titrirt. Durch Multiplication der zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelnormallauge mit 0,0138 und Multiplication dieses Ergebnisses mit 25 erhält man den Prozentgehalt des Verbandstoffes an Salicylsäure.

Borsalicyl-Gaze; Vorschrift von L. Bernegau[2]). 150,0 Borsalicylat löse in 1500,0 heissem destill. Wasser, füge zu 75,0 Glycerin, und imprägnire damit 1000,0 reinste hydrophile Gaze, presse vorsichtig aus und trockne auf Holzstäben. Die Borsalicyl-Gaze, wie überhaupt jedwede Art von antiseptischen Verbandstoffen bewahrt man am besten in benzoirtem Papier auf.

Eine einfache Idee, *Binden beliebiger Breite* zum jedesmaligen Gebrauch vom Stück schneiden zu können, hat sich eine Wiener Firma patentiren lassen. Dieselbe besteht darin, dass die Firma

1) Arch d. med. et pharm. milit. 1894, No. 2.
2) Apoth. Ztg. 1894, 877.

lange, sehr fest und gleichmässig gewickelte Rollen des Bindenstoffes in den Handel bringt, welche mit Centimetereintheilung versehen sind und mit einem scharfen Messer an beliebigen Stellen durch einen einzigen Schnitt getheilt werden können. Das Verfahren wird sich aber vermuthlich nur bei relativ harten Geweben, wie Steifgaze, bewähren, da in anderen Fällen keine glatte Schnittfläche zu erzielen sein dürfte[1]).

Inunctionsbinden, mittels welcher eine directe Application von Medicamenten auf die Haut oder eine Einverleibung solcher durch diese in den Körper ermöglicht und ausgeführt wird, hat E. Schreiber[2]) eingeführt. Ihr Haupttheil wird durch drei übereinanderliegende Blätter gebildet; das innere Blatt, welches zur Aufnahme des Medicamentes bestimmt ist, ist aus irgend einem weichen, durchlässigen Stoffe, der jedoch das Durchdringen des erweichten, medicamentösen Materials hindert, hergestellt. Ueber diesem Blatte ist ein zweites Blatt angeordnet, welches aus einem absolut undurchdringlichen Stoffe besteht und dessen Undurchdringlichkeit an der bedeckten Hautstelle jeden Wärmeverlust verhindert, daselbst also die Temperatur erhöht und so eine Steigerung der Wirkung des Medicamentes auf der betreffenden Hautstelle bewirkt. Das äussere überragende Blatt bildet die äussere Decke der Binde, ist aus einem weichen Stoffe verfertigt und trägt die zur Befestigung dienenden Bänder. Beim Gebrauch der in jeder Grösse herstellbaren Binde wird das Medicament in passender Form auf die innere Fläche der Binde ausgebreitet und je nachdem eine bestimmte Zeit lang mit der betreffenden Stelle des Körpers durch Anlegen in innige Berührung gebracht. Wegen ihrer Schmiegsamkeit kann die Binde bequem an alle Körperstellen angelegt und mittels der an ihr befindlichen Bänder und Gurte befestigt werden.

Zum *Sterilisiren von Catgut* verwendet Krönig[3]) das Cumol (Siedepunct 168—170°), in welchem das Catgut eine Stunde lang bei 160° gehalten wird, wodurch es völlig sterilisirt wird. Das Catgut muss durch mehrstündiges Erhitzen auf 70° getrocknet sein, bevor es in dem Cumol (auf einem Sandbade) erhitzt werden kann; nach erfolgter Sterilisirung kommt das Catgut in Benzol, um das anhängende Cumol zu entfernen, alsdann wird es trocken aufbewahrt. Die Festigkeit des Catguts leidet durch diese Behandlung angeblich nicht.

Perier[4]) empfiehlt für die *Sterilisirung der Nähfäden* Alkoholdämpfe von 120°; um sich zu vergewissern, ob die Sterilisirung genügt, werden die so behandelten Fäden in Nährbouillon aufbewahrt. Trübt sich diese, so ist der Gebrauch der Fäden untersagt, bleibt sie klar, so hat man aseptisches Material.

---

1) Zeitschr. f. Krankenpfl. durch Pharm. Ztg. 1894. 631. 2) Zeitschr. f. Krankenpfl. durch Pharm. Ztg 1894. 545. 3) Berl. Klin. Wochenschr. durch Pharm. Centralh. 1894. 465. 4) Deutsche Med.-Ztg. durch Pharm. Centralh. 1894. 480.

Van Kettel[1]) empfiehlt, die Seide unter absolutem Alkohol aufzubewahren, um sie erst unmittelbar vor dem Gebrauch mit einer 0,1 % igen Sublimat- und 1 % igen Chlornatriumlösung zu tränken.

Zur *Sterilisirung von Nähseide* wird von Schwartz[2]) folgendes Verfahren empfohlen: Die Seide wird mit Seife und Wasser abgewaschen und sodann in einer 1—2 % igen Sodalösung abgespült. Dann wird sie auf Glasspulen gewickelt und in Glycerin gekocht, welches je nach dem Wassergehalt bei 125—127° siedet. Man lässt sie 6—7 Minuten kochen, bis nach Verdampfung des im Glycerin vorhandenen Wassers die Temperatur auf 135—140° gestiegen ist, lässt die Flüssigkeit erkalten, nimmt die Glasspulen mit sterilisirten Instrumenten heraus und spült sie in 5 % iger Carbollösung ab, worauf sie in verschlossenen Glasgefässen unter Carbollösung aufbewahrt wird.

Christiated Lint. Unter dieser Bezeichnung kommt in England neuerdings ein von Th. Christy in London fabricirtes wasserdichtes Gewebe in Aufnahme, welches von J. D. Staple[3]) als dünn, schmiegsam und widerstandsfähig bezeichnet wird, und zugleich undurchdringlich für Chloroform, Spiritus, Oele und Salben sein soll. Inwieweit der Stoff den früher in Deutschland versuchsweise eingeführten, aber nicht in Aufnahme gekommenen Stoffen Christia und Fibrine Christia, bestehend aus belichteten Chromleimpräparaten, ähnlich ist, ist nicht bekannt.

Imperial Lint ist identisch mit Christiated Lint, wie Steinmetz und Knetsch in Cassel, welche den Alleinverkauf für Deutschland bezw. alle Länder ausser England übernommen haben, mittheilen[4]).

Lintin ist nach Shimwell[5]) ein dem bekannten Lint ähnliches weiches, filziges Gewebe aus entfetteter Baumwolle, welches sich gewölbten Flächen gut anschmiegt. Das Lintin wird direct oder mit Borsäure, Sublimat und Jodoform getränkt, als Ersatz für entfettete Watte zu Verbänden verwendet; es soll eine hervorragende Absorptionskraft für Wundflüssigkeiten, Eiter besitzen.

Künstliche antiseptische Schwämme. Unter dieser Bezeichnung bringt die englische Firma Burroughs Welcome & Co. hydrophile Bälle von halber Faustgrösse in den Handel, welche aus concentrischen Schichten Verbandwatte und eines elastischen Faserstoffes bestehen und von antiseptischer Gaze umhüllt sind. Die Bälle enthalten in ihrer Mitte eine dünne Kapsel, welche sich durch einen Druck mit dem Daumen und Zeigefinger zerbrechen lässt, so dass das darin enthaltene Antisepticum sich in den Ball ergiesst und alle Fasern desselben tränkt[6]).

Zur *Desinfection von Schwämmen* empfiehlt Lookwood[7]) die

1) Pharm. Weekblad 1894. No. 7. 2) Deutsch. Med. Ztg. 1894. No. 79. 3) Med. Times and Hosp. Gaz. 1894. 317. 4) Pharm. Centralh. 1894. 617. 5) durch Pharm. Centralh. 1894. 217. 6) Pharm. Ztg. 1894, 65. 7) Monatsh. f. pract. Dermat. durch Pharm. Ztg. 1894, 642.

Schwämme in sterilisirtem Wasser zu waschen, dann 1/2 Stunde lang in 25 %ige Sodalösung zu legen und nach abermaligem Waschen 12 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure im Verhältniss 1 : 5 zu digeriren.

Wattestoff-Binden bringt die Firma Cosack & Co. in Düsseldorf als Neuheit in den Handel. Die aus Verbandwatte und Cambric-Mull bestehenden Binden ersetzen gleichzeitig Verbandwatte, Gaze und Binde; sie sind ein billiger Ersatz für Flanellbinden und sollen sich vorzüglich zu Halsumschlägen eignen[1]).

Der vielfach als Unterlagestoff verwendete *wasserdichte Verbandstoff* wird beim längeren Lagern in Folge von Oxydation klebrig und dadurch schliesslich unbrauchbar. Pohl[2]) schützt den wasserdichten Verbandstoff dadurch vor dem *Klebrigwerden*, dass er ihn mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch sich, da der Verbandstoff Bleifirniss enthält, Schwefelblei bildet. Dieser Schwefelbleiüberzug schützt den Verbandstoff vor weiterer Einwirkung der Luft; auch bereits klebrig gewordener Verbandstoff soll sich auf diese Weise wieder brauchbar machen lassen.

Neue Arzneimittel und Arzneiformen. Specialitäten.

Anodin wird in den Therap. Bl. als ein nicht vollkommen zuverlässiges Anästheticum für das Auge bezeichnet; es soll in 4 %iger Lösung Verwendung finden. Ueber die Zusammensetzung des Anodins ist nichts bekannt geworden.

Anti-Dyspepticum empfiehlt Werthschitzky als Mittel gegen die Seekrankheit. Dasselbe soll ein weinsaures Doppelsalz mit Natriumcarbonat sein, dem Magnesia, Salmiak und Chinin zugesetzt sind[3]).

Antiparasitin, ein Dinitrokresolpräparat, bringt die Aesculap-Apotheke in Berlin als angeblich schnell und sicher wirkendes Mittel gegen Krätze, Kopfausschlag, Flechten, Schweissfuss, Läuse und Parasiten aller Art in den Handel. Die zu behandelnden Stellen werden gereinigt und dann das Mittel mit der Hand eingerieben oder mit einem weichen Pinsel aufgetragen.

Antipionin ist nach Annali di chim. e di farm[4]) ein für ophthalmologische Zwecke gebrauchtes Natriumpolyborat (wahrscheinlich Borsäure-Borax).

Antiseptische Lösung nach Portes besteht aus Borax 10, Borsäure 5, Salicylsäure 5, Thymolwasser 1000 Th.[5]).

Antiseptische Flüssigkeit und antiseptisches Pulver des Hospitals St. Louis zu Paris sind nach Rundschau folgenderweise zusammengesetzt: Antiseptische Flüssigkeit: Borax 11 Th., Borsäure 5 Th., Salicylsäure 5 Th., Thymolwasser 1000 Th. In den New-Yorker Hospitälern ist nach der Pharm. Rundschau unter dem Namen „Thiersch'sche Lösung" eine Lösung von 1,5 Th. Salicylsäure und 15 Th. Borsäure in 1000 Th. zuvor abgekochten destil-

---

1) durch Pharm. Centralh. 1894. 272. 2) durch Pharm. Centralh. 1894. 640. 3) durch Pharm. Centralh. 1894. 607. 4) durch Pharm. Centralh. 1894. 554. 5) durch Pharm. Centralh. 1894. 255.

lirten Wassers gebräuchlich. — Antiseptisches Pulver: Jodoform 100 Th., Benzoë 100 Th., Chinarindenpulver 100 Th., Magnesiumcarbonat 100 Th., Eucalyptusöl 12 Th.[1]).

Antiseptische Mundperlen, von S. Radlauer in Berlin, als Prophylacticum gegen Infectionskrankheiten (Diphtheritis u. dgl.) empfohlen, sind Zuckerkügelchen, welche Thymol, Menthol, Eucalyptol, Vanillin und ätherische Oele enthalten. Sie sollen jedes Zahn-, Mund- und Gurgelwasser ersetzen, indem man mehrmals täglich 2—4 Körnchen innerlich nimmt (d. h. im Munde zergehen lässt und dann verschluckt); auch für Kinder, welche noch nicht gurgeln können, sollen sie ganz besonders geeignet sein. Dieselben sind ihrer Zusammensetzung nach nichts Neues, denn die Mundplätzchen von Hartmann verfolgen denselben Zweck und zegen eine ganz ähnliche Zusammensetzung.

Antitetraïzin. Unter dioem Namen soll Zambeletti in Mailand ein Derivat des Chinins gegen rheumatische und neuralgische Schmerzen, sowie Influenza usw. in Dosen von 0,2—0,25 pro dosi und 0,75—1,5 pro die empfohlen haben[2]).

Anytine und Anytole. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle, Harzöle und andere Kohlenwasserstoffe erhält man Körper, welche für sich oder in Gestalt ihrer Salze in Wasser löslich sind. Die in Alkohol löslichen Bestandtheile nennt Helmers[3]) Anytine. Durch diese Anytine lassen sich bekanntlich viele Stoffe in Lösung bringen, z. B. Carbolsäure, Kresole, Guajakol, Kreosol, Thymol und höhere Phenole, ferner Benzol und seine Homologen, Terpene, Mineralöle, ätherische Oele, Kampherarten, Jod, Nitrobenzol, Anilin u. s. w. — Die mit den Anytinen wasserlöslich gemachten Stoffe nennt Helmers Anytole. Die vorstehend genannten Thatsachen sind längst bekannte (ist doch Artmann's Creolin hierher gehörig).

Bencki'sche Paste. Hydrargyri oleïnici 5 % 20,0. Zinci oxydati, Amyli je 7,0. Vaselini flavi 14,0. Acidi salicylici 1,2. Ichthyoli 1,0[4]).

Butyromel nennt Pauliet[5]) ein Gemisch von 2 Th. frischer (ungesalzener) Butter und 1 Th. Honig. Diese durch Zusammenreiben im Porzellanmörser bereitete Mischung, welche einen hellgelben, wohlschmeckenden Brei vorstellt, empfiehlt Pauliet als Ersatz des Leberthrans.

Concentrirte Chininlösungen zu hypodermatischen Einspritzungen stellt man nach Marty[6]) am besten mit Antipyrin her, da Chinin sich sehr leicht in Antipyrin löst. Er giebt folgende Vorschrift an, die eine klare, haltbare Flüssigkeit giebt und von der je 1 cc 30 cg Chininsalz enthält: Chinin. hydrochlor. 3, Antipyrin 2, Aq. dest. 6.

Cholera-Schutz-Kapseln. Unter diesem Namen bringt die Berliner Capsules-Fabrik von Joh. Lehmann mit Choleratropfen gefüllte Gelatinekapseln als Neuheit in den Handel.

---

1) durch Pharm. Centralh. 1894. 341. 2) Pharm. Ztg. 1894. 817. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. 439. 4) Tagbl. d. Naturf.-Vers. 1894, 394. 5) durch Pharm. Centralh. 1894. 429. 6) Répert. de Pharm. 1894. 356.

Als eine der besten Vorschriften zu *Choleratropfen* bezeichnet W. Kollo[1]) diejenige von Davilla, bestehend aus Tinct. Cinnamom., Tinct. Rhei je 2,0, Tinct. Opii croc., Ol. Menthae pip. je 1,0, welche jedoch wegen des Mischens von ätherischem Oel mit wasserhaltigen Tincturen ein unangenehmes Aussehen besitzt. Kollo hat daher die Vorschrift durch Verwendung von starkem Alkohol und Hinzufügen von Rad. Colombo verbessert. Nach dessen Verfahren werden 10,0 Crocus mit 250,0 starkem Weingeist erschöpft und andererseits durch fünftägige Maceration ein Auszug von Cort. Cinnamom. conc., Rad. Rheï concis. je 80,0, Rad. Colombo conc. 40,0, Alkohol 500,0 bereitet, welcher mit dem ausgepressten Crocusauszug zu vermischen ist. Mit den gemischten Auszügen werden 48 Stunden hindurch im Percolator 50,0 grob gepulvertes Opium erschöpft und dieser Auszug mit 50,0 Ol. Menthae pip. nebst so viel starkem Alkohol gemischt, dass das Gesammtgewicht 1000,0 g beträgt. Nach 48 Stunden wird filtrirt.

Chroatol, ein neues Mittel zur Behandlung von Hautkrankheiten, bildet angeblich grünlichgelbe Krystalle von aromatischem Geruch; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, Weingeist und Glycerin. Das Mittel soll durch die Athmungsorgane ausgeschieden werden, und die mit dem neuen Mittel behandelten Kranken verspüren in Folge dessen im Munde und Rachen einen bitteren Geschmack. Chroatol ist eine Verbindung von Jod und Terpin, welche Hamonic hergestellt hat. Bei weiteren Versuchen gelang Hamonic die Reindarstellung eines Terpinjodhydrats, welches eine grünlichbraune, ölige, in Aether, Chloroform, Aceton leicht lösliche Flüssigkeit darstellt, der Fournier eine gewisse Wirksamkeit in der Dermatologie nachrühmt.[2]).

Als *Ersatz für Chrysarobinsalben,* deren Anwendung immer verschiedene Unzuträglichkeiten im Gefolge hat, wird von Dall[3]) ein Präparat empfohlen, welches durch Auflösen von 1 Th. Chrysarobin in 7 Th. Chloroform und Zusatz von 7 Th. Leinöl dargestellt wird. Dasselbe soll mit einem Borstenpinsel aufgetragen werden und soll sehr fest auf der Haut haften.

Chrysarobinstifte zur Behandlung gewisser Erkrankungen der Kopfhaare werden nach Leistikow von Mielck[4]) nach folgender Vorschrift hergestellt: Chrysarobini 6, Colophonii 1, Cerae flavae 7, Olei Olivarum 6.

Collasin, ein neuer Hautfirniss, soll eine mit Kampher versetzte Lösung von Nitrocellulose in Aceton sein. Das Collasin trocknet, auf die Haut gestrichen, schnell zu einem fest haftenden Häutchen ein, welches dem Wasser widersteht[5]).

Diphthericidium. Bergmann[6]) empfiehlt als Vorbeugungsmittel gegen Diphtherie Kaupastillen, welche von den Kindern nur ausgekaut werden sollen, so dass eine langdauernde Berührung

1) Pharm. Post 1894. No. 33. 2) Pharm. Centralh. 1894. 607 u. 635
3) durch Pharm. Ztg. 1894, 875. 4) durch Pharm. Centralh. 1894. 100
5) durch Pharm. Centralh. 1894. 635. 6) Med. chir. Rundsch. 1894. 147

der Schleimhäute des Mundes und Rachens mit den in den Kaupastillen enthaltenen antiseptischen Stoffen erfolgt. Die Kaumasse besteht hauptsächlich aus Dammaraharz u. Guttapercha; von antiseptisch wirkenden Stoffen enthält jede Kaupastille 0,002 g Thymol, 0,02 g Natriumbenzoat, 0,015 g Saccharin. Den Hauptnutzen der Kaupastillen, welche eine Viertelstunde und noch länger gekaut werden können, sieht Bergmann darin, dass die Einwirkung der wirksamen Stoffe auf die Schleimhaut nicht so flüchtig ist, wie bei den Gurgelwässern. Das Diphthericidium wird von Dr. A. Kirchner (chem. bacteriol. Laboratorium) in Worms am Rhein hergestellt.

Easton's Sirup. 4,85 oxydfreier Eisendraht werden in 58,5 Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1,5 durch Erwärmen gelöst, dann 0,32 Strychnin und 7,75 phosphors. Chinin hinzugesetzt; die Flüssigkeit wird in 370 cc Sirup. simplex filtrirt und das Ganze durch Nachwaschen des Filters mit Wasser auf 570 cc gebracht [1]).

Euchlorin nennt Ellis eine Lösung von 1—2 g Kaliumchlorat in 240 g Wasser, welcher 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt worden sind, und welche er nach „Rundschau" als Pinselung, Gurgelung oder Spray mit Erfolg gegen Diphtherie angewendet haben will. (Bereits früher wurde über eine ganz ähnliche Mischung von Kaliumchlorat und Salzsäure berichtet, welche Millon unter demselben Namen Euchlorin als Alkaloïdreagens empfahl) [2]).

Fleischpulver, geeignet zur Ernährung Kranker, wird in folgender Weise hergestellt: Mageres Fleisch wird in schmale Streifchen geschnitten, diese einige Minuten in heisses Fett getaucht, so dass sie oberflächlich gebräunt sind, und nach dem Abtropfen des Fettes im Ofen langsam getrocknet. Das getrocknete Fleisch wird dann in einer reinen Kaffeemühle fein gemahlen. Das Fleischpulver hat einen sehr angenehmen Geschmack und Geruch; es ist, trocken und unter Luftabschluss aufbewahrt, längere Zeit haltbar. Es ist leicht verdaulich und in verschiedener Weise verwendbar [3]).

Form zur Herstellung von Gelatineperlen und -Kapseln. D. R.-P. 77680 für Henri Négre in Paris. Zwischen den in zwei Matrizen vorhandenen cylindrischen Oeffnungen sind, um völlig runde Perlen oder Kapseln zu erhalten, in die Oeffnung ausmündende Kanäle angeordnet, welche zur Abführung der überschüssigen Gelatine beim Zusammenpressen der Gelatineblätter dienen.

Ingestol. Unter diesem Namen bringt die Firma G. T. P. Richter in Berlin SO. ein Mittel gegen acute und chronische Magen- und Darmerkrankungen bei Kindern und Erwachsenen sowie gegen Seekrankheit nach Zimmermann in den Handel. Das Ingestol stellt eine ganz schwach opalisirende hell citronengelbe wässerige Flüssigkeit vor, welche nach Angabe der Firma Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumchlorid, Aether-Weingeist,

1) Pharm. Ztg. 1894. 2) Pharm. Centralh. 1894. 195. 3) Münch. med. Wochenschr. durch Pharm. Centralh. 1894. 453.

Eisen enthält. Die Gewichtsverhältnisse sind nicht angegeben. Der Geschmack ist den angegebenen Bestandtheilen entsprechend, deren Vorhandensein durch qualitative Reactionen erwiesen wurde [1]).

Injectio Opii Voswinkel (Berlin) gegen Morphiumsucht. Die Zusammensetzung ist nicht bekannt gegeben.

Kautschuk-Lanolin, welches im Hospital St. Louis in Paris vielfach verwendet wird, ist in der Weise herzustellen, dass man 1 Th. Kautschuk in der nöthigen Menge Chloroform löst und die Lösung mit 12 Th. Lanolin mischt [2]).

Kretol. Im Med. Bulletin berichtet ein Arzt über gute Erfolge, welche er mit diesem neuen Steinkohlentheer-Präparat in Form einer 15 %igen Emulsion zu Pinselungen und in 2 %iger Emulsion innerlich bei Diphtheritis erzielt hat [3]).

Kohlensaure Wässer mit Chloralhydrat, Sulfonal und Trional. Nach Angaben von Levinstein-Schlegel werden in der Voswinkelschen Apotheke in Berlin kohlensaure Wässer mit obigen Medicamenten hergestellt, welche den Vortheil besitzen sollen, einen angenehmen Geschmack mit gefälliger Darreichungsform (was namentlich bei Geisteskranken ins Gewicht fällt) und vorzüglicher Wirksamkeit zu vereinigen. Die kleinen Flaschen enthalten 1,0 g, die grossen 1,5 g Sulfonal oder Trional bezw. 2,0 g Chloralhydrat [4]).

Die chemische Fabrik Falkenberg-Grünau bei Berlin hat die Reihe der von ihr hergestellten *medicinischen Mineralwässer* (s. Jahresber. 1893, 581) um folgende zwei vermehrt:

Dr. med. Lindhorst's Piperazin-Lithion-Wasser, enthaltend: Piperazinum purum 1,0 g, Lithium carbonicum 0,1 g, Aqua destillata carbonica 600,0 g; empfohlen als Mittel gegen schmerzlose Gicht, Nierengries, Nieren- und Blasensteine etc. Dr. med. Lindhorst's Malaria-Wasser, enthaltend: Phenocollum purum 2,4 g, Phenocollum salicylicum 1,3 g, Phenocollum aceticum 0,3 g, Aqua destillata carbonica 600,0 [5]).

Künstliche Kohlensäurebäder. Lippert stellt nach der Struveschen Idee Kohlensäurebäder in der Weise her, dass er den Kohlensäuremischapparat zum integrirenden Theile der Badeanlage macht. Um das Gas im Badewasser besser zu binden, setzt Lippert dem letzteren Seife etc. zu. (D. R.-P.). Zur Bereitung kohlensaurer Bäder im Hause verwendet Sandow Natriumbicarbonat und saures Natriumsulfat. Die Kohlensäure wird hier erst während der Dauer des Bades erzeugt. Ein anderes Verfahren zur Herstellung kohlensaurer Soolbäder ist das von Quaglio und besteht darin, dass ein Gemisch von Kochsalz und doppeltkohlensaurem Natrium im Badewasser aufgelöst wird. Erst nachdem der Badende im Bade Platz genommen, wird aus einer an der Wanne befestigten Flasche mittels eines Hebers eine bestimmte Menge 9 %iger Salzsäure dem Badewasser langsam zufliessen gelassen. Dadurch entsteht eine starke Kohlensäureentwickelung, die, nach und nach immer schwächer werdend, so lange andauert,

1) Pharm. Centralh. 1894. 533. 2) durch Pharm. Centralh. 1894. 374. 3) durch Pharm. Centralh. 1894. 554. 4) Pharm. Ztg. 1894. 414. 5) Pharm. Centralh. 1894. 525.

bis sämmtliche Salzsäure eingeflossen ist und das im Badewasser gelöste doppeltkohlensaure Natrium vollständig zersetzt ist[1]).

Verflüssigung und Haltbarmachung von thierischem Leim. D. R.-P. No. 74575 für Gustav Goldschmidt in Berlin. Zu dem mit der erforderlichen Menge Wasser übergossenen Leim giebt man Ammoniumsulfocyanat in einer Menge von 5—7 % vom Gesammtgewicht der Masse. Alsdann wird der Leim durch Erwärmen gelöst und einige Tage kalt stehen gelassen, wobei er von selbst zerfliesst. Der so hergestellte Leim bleibt flüssig und schimmelt nicht, da der Zusatz von Rhodansalz zugleich antiseptisch wirkt.

Darstellung von flüssigem Leim. D. R.-P. 77108 für Emil Wiese in Hamburg. Einen schnell trocknenden, conservirend wirkenden flüssigen Leim von grosser Bindekraft erhält man durch gleichzeitiges Lösen von Chloralhydrat und Leim in Wasser.

Lignosulfin. Die Beobachtung, dass die Schwefligsäure enthaltenden Dämpfe der Sulfit-Cellulose-Fabriken auf manche Erkrankungen der Athmungsorgane günstig einwirken, war Veranlassung zur Darstellung der Lignosulfin-Präparate. Sedlitzky (Salzburg) bringt zur Zimmerdesinfection, beziehentlich zu Inhalationen bestimmte Lignosulfin-Präparate in den Handel, welche den in Hallein gewonnenen wässerigen Auszug des Holzes darstellen, der mit ätherischen Oelen des Holzes gesättigt ist und sowohl gebundene wie auch freie Schwefligsäure enthält[2]).

Liquor Ammonii ergotinici, von A. Voswinkel (Berlin) dargestellt, bildet eine braune, klare Flüssigkeit, welche in 1 cc 0,3 g ergotinsaures Ammonium enthält, entsprechend = 3 g Mutterkorn. Das Präparat findet subcutan sowie innerlich, 15—20 Tropfen auf einmal, Anwendung und soll sich anstatt des Mutterkorns gut bewährt haben. Zur Darstellung, welche nicht eingehend angegeben ist, lässt man wasserentziehende Mittel auf die wasserlöslichen Bestandtheile des Mutterkorns einwirken, welche nach Entfernung der gesammten Kohlenhydrate zurückbleiben[3]).

Liquor anaestheticus Schleich. Cocaïni hydrochlorici 0,2—0,4. Natrii chlorati 0,4. Morphini hydrochlorici 0,05. Aquae destillatae 200,0. Zur Herstellung dieser Lösung soll man das Kochsalz in ungefähr 200 g destillirtem Wasser lösen und die Lösung auf 500 g einkochen, so dass man sicher sein kann, eine aseptische Flüssigkeit zu haben. Erst nachdem diese Lösung abgekühlt ist, setzt man das Cocaïn- und das Morphinsalz hinzu, weil diese in der kochenden Lösung ihre anästhetische Kraft verlieren würden. Das Wirksame in der Flüssigkeit ist nicht das Cocaïn, sondern das destillirte Wasser, das durch die Injection dicht unter die Oberhaut Anästhesie erzeugt, wie Liebreich nachgewiesen hat; das Cocaïn macht nur das Eindringen der Flüssigkeit in das Gewebe schmerzlos. Der Zusatz von Kochsalz und Morphinsalz bezweckt die Aufhebung etwaiger Resorptionsschmerzen[4]).

---

1) Apoth. Ztg. 1894. 115. 2) Pharm. Centralh. 1894. 429. 3) Pharm. Ztg. 1894. 100. 4) Monatsh. f. pract. Dermat. 1894, 133.

Sal anaestheticum Schleich[1]).

I.

	g		g
Cocaïni hydrochlorici	0,2	oder	0,1
Morphini hydrochlorici	0,025	„	—
Codeïni phosphorici	—	„	0,06
Natrii chlorati sterilisati	0,2	„	0,6

M. f. pulvis.
S. Sal anaestheticum (Schleich) I.
Solve in 100,0 g Aqua destill. sterilisatae.

II.

	g		g
Cocaïni hydrochlorici	0,1	oder	0,05
Morphini hydrochlorici	0,025	„	—
Codeïni phosphorici	—	„	0,06
Natrii chlorati sterilisati	0,2	„	0,6

M. f. pulvis.
S. Sal anaestheticum (Schleich) II.

III.

Cocaïni hydrochlorici	0,01 g.
Morphini hydrochlorici	0,005 g.
Natrii chlorati sterilisati	0,02 g.

M. f. pulvis.
S. Sal anaestheticum (Schleich) III.

Liquor anthracis simplex und compositus. Ueber die Bestandtheile beziehentlich die Darstellung macht L. Fischel[2]) folgende Angaben: Steinkohlentheer wird nach einem besonderen Verfahren bis auf geringe Spuren in Lösung gebracht, und dieser Theerlösung werden Schwefel, Resorcin und Salicylsäure hinzugesetzt (Liq. anthr. compositus); die Theerlösung allein (Liq. anthr. simplex) kann in manchen Fällen auch vortheilhaft ohne den Zusatz der genannten Arzneimittel Verwendung finden. Das Präparat ist dünnflüssig, so dass es mittels eines Pinsels selbst auf grosse Flächen gleichmässig vertheilt werden kann. Das Lösungsmittel verdunstet rasch, so dass kein weiterer Verband nothwendig ist.

Liquor digestivus Maak (Halberstadt) ist nach Angabe einer Druckschrift frei von Spiritus und Zucker und enthält als Bestandtheile Pepsin, Salzsäure, Condurango, Enzian, Tausendgüldenkraut, Pomeranzenschale und Thymol. Das Präparat ist nach derselben Druckschrift durch ein eigenes Sterilisationsverfahren und Filtration unter Abschluss der Luft unbegrenzt haltbar gemacht. 1 g Liquor digestivus soll 10 g gekochtes Eiweiss in einer Stunde lösen[3]).

Liquor sedans ist eine Specialität der Firma Parke Davis & Co. in Detroit und besteht aus je 2 Volumtheilen der Fluidextracte von Viburnum prunifolium und Hydrastis Canadensis, sowie 1 Th. des Fluidextractes von Piscidia erythrina[4]).

---

1) Therap. Monatsh. 1894. 429. 2) Monatsh. f. pract. Dermat. 1894. 189; Apoth. Ztg. 1894. 672. 3) durch Pharm. Centralh. 1894. 401. 4) Pharm. Ztg. 1894.

Lychnol ist ein concentrirtes Fluidextract aus der weissen Seifenwurzel, bei welchem der scharfe Geschmack durch anderweitige Zusätze verdeckt ist. Das von Karl Fr. Töllner in Bremen hergestellte Lychnol wird in kleiner Menge Brauselimonaden zugesetzt, damit dieselben im Glase haltbaren, feinblasigen Schaum geben. — Gummi mousseux, Gummicrême oder Spumatalin (von O. Mielentz-Lübeck) und ähnliche für denselben Zweck empfohlene Mittel bestehen aus Quillajaauszügen oder sind andere Saponin enthaltende Flüssigkeiten [1]).

Das auf Anregung von Physiologen von Gehe & Co.[2]) hergestellte *Malzkeimextract* Extractum Malti geminum stellt als eminent stickstoffhaltiges Product etwas durchaus Eigenartiges dar, das weder im Malzextracte, noch im Fleischextracte oder Pepton sein Analogon findet. Während das Fleischextract die Summe der Salze und Extractivstoffe des Muskels enthält und mehr ein Reiz- und Genussmittel darstellt, während die Peptonpräparate verdaute Eiweisskörper sind, die beim Darniederliegen der peptischen Functionen indicirt sind, stellt das Malzkeimextract die löslichen Bestandtheile der jungen, im Wachsthum begriffenen Zellen dar. Die Annahme, dass das Malzkeimextract dazu dienen könnte, dort angewendet zu werden, wo es sich darum handelt, das Wachsthum resp. die Zellenbildung zu beschleunigen, insbesondere bei der Ernährung von schwächlichen Kindern, in der Reconvalescenz erschöpfender Krankheiten und indirect bei ber Ernährung von Ammen hat bei practischen Versuchen bis jetzt keine befriedigende Bestätigung gefunden.

Mixtura jodojodurata saccharata besitzt nach Mauva[3]) folgende Zusammensetzung: Natr. jodat. 4,0, Jod. 0,3, Aq. destill. 40,0, Sirup. simpl. 1200,0, Ol. Gaultheriae q. s.

Mundwässer. Die von R. Seifert[4]) aufgestellten Grundsätze, denen ein gutes Mundwasser genügen soll, sind Ungiftigkeit, Neutralität, Fehlen der Aetzwirkung, Vorhandensein desodorirender und erfrischender Wirkung, angenehmer Geschmack und antiseptische Wirksamkeit. Eau de Botôt, Eau de Pierre und Eucalyptusmundwasser sollen mit Ausnahme der antiseptischen Wirkung die gestellten Bedingungen erfüllen. Salicyl- und Benzoësäuremundwasser sollen jedoch wegen ihrer sauren Reaction zu verwerfen sein. Kaliumpermanganat soll nach Seifert viel Unheil anrichten, weil bei dessen Zerfall Aetzkali neben Braunstein und Sauerstoff entsteht; der Verfasser scheint aber ausser Acht zu lassen, dass bei richtigem Gebrauch so verdünnte Lösungen, und dementsprechend so wenig Permanganat in Anwendung kommen, dass von Aetzung nicht die Rede sein kann. Das schon mehrfach besprochene Odol hingegen soll allen Anforderungen genügen. Mit geschabtem Fleisch angestellte Versuche haben ergeben, dass dasselbe den Fäulnissgeruch länger als andere Mundwässer hint-

1) Pharm. Centralh. 1894. 480. 2) Handelsber. 1894, Apr. 3) durch Pharm. Ztg. 1894. 759. 4) Journ. f. Zahnheilk. 1894. 215.

anzuhalten im Stande war. Zu ähnlichen Resultaten hinsichtlich des Odols gelangen H. van Heurck[1]) und H. Paschkis[2]). Ueber den im Odol enthaltenen antiseptisch wirkenden Körper bemerken Heurck und Paschkis, dass er durch Erhitzen mit Natronlauge wie Salol in Salicylsäure und Phenol gespalten wird. Als Curiosum sei noch eine Angabe von Heurck erwähnt, welche anführt, dass das Odol von einigen für parfümirtes Creolin gehalten worden sei!

Ueber die *Schädlichkeit saurer Mundwässer* hat Hefelmann[3]) eingehende Untersuchungen mit folgendem Ergebniss angestellt:

1. Die Prüfung eines Mundwassers auf Schädlichkeit hat nach zwei Richtungen hin zu erfolgen, nämlich ob und in welchem Grade es Zahnsubstanz löst, und ob es die Zahnsubstanz färbt. 2. Stark dentinlösend wirken alle Mundwässer, welche saure Stoffe enthalten (Salicylsäure, Benzoësäure, Saccharinsäure u. s. w.). Schwächer dentinlösend wirken Eucalyptus-Mundwasser, Eau de Pierre, Eau de Botot. Frei von lösender Wirkung auf die Zahnsubstanz ist das neutral reagirende Odol. 3. Stark färbend wirken Eucalyptus-Mundwasser, Eau de Pierre, Eau de Botot. Nicht färbend wirken Odol und die dentinlösenden, sauren Mundwässer.

Gegen die Mittheilungen von Hefelmann, welcher alle gangbaren Mundwässer mit Ausnahme des Odols als für die Zähne schädlich erklärt, wendet sich Jung[4]) und führt aus, dass ein Mundwasser, wenn es den therapeutischen Werth haben soll, den man von ihm erwartet, in allererster Linie der Anforderung einer verlässlichen antiseptischen Wirkung entsprechen müsse; dass die Mittel, welche in dieser Richtung zur Verfügung stehen, leider fast alle die mehr oder weniger stark ausgesprochene schädliche Nebenwirkung haben, die Gewebe anzugreifen, sei zwar recht bedauernswerth; doch müsse es sich auch hier, wie so oft im täglichen Leben, darum handeln, von zwei Uebeln das kleinere zu wählen, d. h. lieber eine geringe schädliche Einwirkung auf die Zahnsubstanz in Kauf zu nehmen, als auf die Wirksamkeit des Mittels überhaupt zu verzichten. Hieran müsse man festhalten, so lange kein Mittel zur Verfügung steht, welches wohl die Bacterien der Mundhöhle energisch angreift, den Zahngeweben gegenüber aber wirkungslo sist. Ob ein Mundwasser schädlich sei oder nicht, müsse in erster Reihe bei der practischen Anwendung desselben sich ergeben. Für die Salicylsäure habe sich herausgestellt, dass sie zwar nach längerem Gebrauch bei Manchen eine oberflächliche Entkalkung am Zahnhalse bewirkt; Viele aber, die das Mittel jahrelang gebrauchten, behaupten, keinerlei schädliche Wirkung davon verspürt zu haben. Vorübergehend könne sie jedenfalls ohne Bedenken angewendet werden.

Neuenahrer Sinterpastillen sollen das feinst vertheilte, auf

1) Journ. de pharm. d'Anvers 1894. 105. 2) Therap. Bl. 1894. 49. 3) Deutsche Medic. Ztg. 1892 No. 47; Apoth. Ztg. 1894, 972. 4) Deutsch. Med. Ztg. 1894, No. 63.

natürlichem Wege ausgefällte arsenigsaure Eisenoxyd des Neuenahrer Sprudels enthalten[1]).

Pankreasessenz von Voswinkel (Berlin), aus frischem Pankreas, zur Unterstützung der Verdauung insbesondere bei Diabetes.

Papier Gautier, welches die Jodtinctur bei Pinselungen ersetzen soll, besteht nach J. Pollak[2]) aus zwei Stücken Filtrirpapier, von denen das eine mit einer Lösung von Kaliumbisulfat, das andere mit einer Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kalium getränkt und getrocknet wurde. Beim Uebereinanderlegen und Befeuchten mit Wasser geben die beiden Papiere freies Jod ab nach der bekannten Gleichung: $KJO_3 + 5KJ + 6KHSO_4 = 6K_2SO_4 + 3H_2O + 6J$.

Phosferrin. Unter diesem Namen ist in den New-Yorker Kliniken eine mit Glycerin versetzte Lösung von Eisenchlorid und Phosphorsäure in Gebrauch[3]).

Phosphorsaures Jod-Tannin. Ferrua[4]) empfiehlt die Präparate (Wein und Sirup) von Girard, welche allen Anforderungen der Praxis entsprechen und vortheilhaft in vielen Fällen den Leberthran ersetzen. 30 g des Girard'schen Weines enthalten 0,5 g Jod in Verbindung mit Tannin und 0,5 g Calciumlactophospat. Daraus geht hervor, dass die von Ferrua gebrauchte Bezeichnung „phosphorsaures Jod-Tannin" nicht richtig ist.

Pilulae solventes narc. Unger (Würzburg) werden im Anzeigentheil medicinischer Blätter als „bestes Kreosotpräparat für die Praxis" empfohlen. Ueber die Zusammensetzung ist nichts bekannt geworden.

Serumpulver, Serumpasta und Peptonpasta hat Schleich[5]) zu Verbandzwecken eingeführt. Serumpulver wird gewonnen durch Trocknen, Pulverisiren und Sterilisiren von Rinderblutserum. Zur Erhaltung der Sterilität wird Kampher und Borsäure, resp. Zinkoxyd oder Lysol zugesetzt. Das Serumpulver kann zu Heilzwecken mit verschiedenen Medicamenten verbunden werden, hauptsächlich mit Jodoform und mit Nucleïn. — Ausser in Pulverform wird das Serum in Pastenform angewendet und mit Hilfe von Zinkoxyd und etwas Wachs eine wasserlösliche Paste von Honigconsistenz dargestellt, welche aufstreichbar ist und bald zu einer dünnen, elastischen, gleichsam organischen Decke eintrocknet. Diese Pasta serosa lässt sich nicht allein mit allerhand Arzneimitteln wie Chrysarobin, Lysol, Ichthyol, Resorcin, Jodoform, Dermatol usw., sondern auch mit metallischem Quecksilber fast in jedem Verhältniss verbinden. — Peptonpasta besteht aus Adamkiewicz'schem Pepton, Wachspasta, Gummi, Zinkoxyd und Amylum, ist löslich in Wasser, dünnen Alkalien und dient zur Fixirung von Verbandstoffen resp. zur Ersparung von Binden.

Marmorstaubseife oder *Wachs-Marmorseife (antiseptische)* nach C. L. Schleich[6]) wird aus flüssig gemachter Hausseife (Sapo

1) Pharm. Ztg. 1894, No. 9. 2) Apoth. Ztg. 1894, 500.
3) durch Pharm. Centralh. 1894, 395. 4) Prag. med. Wochenschr. 1894, 441. 5) Therap. Monatsh. 1894, No. 11. Sämmtliche Präparate von Schleich werden von Kohlmeyer in Berlin SW., in den Handel gebracht.
6) Therap. Monatsh. 1894, 343.

domesticus) mit dem dreifachen Volumen von gesiebtem Marmorstaub hergestellt und das Gemisch noch mit 4 % Lysol und zur Erzielung grösserer Geschmeidigkeit mit Schleich'scher Wachspaste versetzt. Auch wenn das Lysol weggelassen wird, erfüllt die Marmorstaubseife immer noch den Zweck, auf mechanischem Wege die Hände vollständig zu sterilisiren.

Wachspaste-Seife nach Schleich soll ein vorzügliches Mittel sein, um die Haut geschmeidig, zart, weich und doch widerstandsfähig zu erhalten, weil ein dünner Ueberzug von Wachs die Hautschuppen weich und elastisch erhält. Zur Herstellung wird die Schleich'sche Wachspaste (Pasta cerata), zu welcher E. Dieterich (Ph. C. 35, 300) eine Vorschrift gegeben hat, der ausgesalzenen neutral gekochten Kernseife durch Piliren beigemischt [1]).

Wasserhaltiges Wachs-Vaselin nach Schleich ist eine unzersetzliche, völlig reizlose Salbengrundlage, welche wegen ihres Wassergehaltes kühlend und schmerzlindernd wirkt. Das Präparat, dessen Darstellung nicht bekannt gegeben worden ist, findet Anwendung als kosmetisches Mittel gegen Sprödigkeit der Haut, ferner bei Verbrennungen, gegen Mitesser etc. Die Wachs-Vaselin-Binden dienen zur Bedeckung wunder und nässender Flächen [2]).

Schwefelsäure-Paste wendet Belt zu Aetzungen an. Zur Darstellung werden gleiche Theile concentrirte Schwefelsäure und Safranpulver gemischt; man erhält eine zähe, an einer rauhen Oberfläche festhaftende Paste. Safran wird dazu verwendet, weil dieser angeblich die feinste Kohle giebt [3]).

Soda-Sterilisations-Pastillen zum Sterilisiren ärztlicher Instrumente durch Kochen derselben in einer 1 %ig. Sodalösung bringt die Adler-Apotheke in München in den Handel.

Solphinol, ein neues Antisepticum, das von Frankreich aus in den Handel kommt, ist ein Gemisch von Borax, Borsäure und schwefligsauren Alkalien. Es stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das sich in 10 Th. Wasser und in 20 Th. Glycerin löst. Die Geruchlosigkeit und die Indifferenz gegenüber metallenen Instrumenten lassen ein solches Gemisch für chirurgische Zwecke als empfehlenswerth erscheinen [4]).

Tinctura lithanthracis empfiehlt L. Leistikow [5]) gegen Juckreiz. Mielck [5]) stellt dieselbe wie folgt dar: Olei lithanthracis (Steinkohlentheer) 3 Th., Spiritus 95° 2 Th., Aetheris 1 Th. Diese Tinctur ist bräunlich, dünnflüssig, riecht wenig; das Eintrocknen auf der Haut erfolgt sofort nach dem Einpinseln und die Entfernung des Theers geschieht sehr leicht mittels Oel.

Vaporoles sind elegante kleine seidene Beutel, welche leicht zerbrechliche Glaskugeln mit der Füllung für je eine Inhalation beliebiger zu Inhalationszwecken dienender Medicamente einschliessen. Burroughs, Welcome & Co. bringen dieselben mit fol-

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 575. 2) ebenda 1894, 575.
3) Therap. Monatsh. 1894, 119. 4) Ber. von E. Merck 1894, Jan.
5) Monatsh. f. pract. Dermat. 1894, 423.

genden Füllungen in den Handel: Carbolsäure, Aether, Amylnitrit, Benzoëtinctur, Chloroform, Kreosot, Cubebenextract, Jodtinctur, Wachholderöl, Tereben, Pinol, Eucalyptusöl, Tannennadelöl und Kalmusöl [1]).

Vorschriften über schmackhafte Stärkungs- und Erfrischungsmittel veröffentlichte Ludwig Bernegau [2]).

Fleischpeptonwein. Payapa-Fleischpepton 50,0, Zucker 30,0 werden gelöst in: Destill. Wasser 300,0, alsdann zugefügt Muscateller Essenz [3]) 750,0, dann wird kräftig durchgeschüttelt, stehen gelassen und filtrirt.

Fleischpeptoncacao. Payapa-Fleischpepton oder Kemmerich's Pepton 150,0 werden mit Milchzucker 400,0 im Dampfbade verarbeitet und eingetrocknet, alsdann zugefügt entölten reinsten Cacaos 400,0, Zucker 200,0, Mixtum aromat. [4]) 10,0. Das Pulver wird sorgfältig gemischt und durch ein feines Haarsieb geschlagen.

Fleischpeptontabletten [5]). Payapa-Fleischpepton oder Kemmerich's Pepton 150,0, Milchzucker 400,0, Cacao-Masse 300,0, Zuckerpulver 300,0, Mixtum aromat. 10,0 werden im Dampfbade sorgfältig verarbeitet, die Masse getrocknet, pulverisirt, durchgesiebt und zu Tabletten von 2 g comprimirt, bezw. mit einigen Tropfen verdünntem Weingeist angerieben, in der Verreibungstablettenmaschine (Ph. C. 33, 38) geformt.

Bouillonkapseln. Liebig's oder Kemmerich's Fleischextract 100,0, Tomatensaft 50,0 (die Tomaten werden zerquetscht, ausgepresst und der Saft wird durchgeseiht), Selleriepulver 5,0, Kochsalz 70,0 werden im Dampfbade (Porcellanschale) sorgfältig verarbeitet und bis zur Extractdicke eingedampft. Behufs Herstellung einer Bouillonkapsel füllt man den unteren Theil der Gelatinekapsel mit dem Bouillon-Fleischextract, während man in den oberen Theil der Kapsel etwa 0,5 g flüssiges Bouillon-Würzfett bringt. Nach dem völligen Erkalten der beiden Kapseln stülpt man dieselben über einander. Beim Gebrauch wird die Bouillonkapsel in eine Tasse kochenden Wassers geworfen und stellt gelöst sofort eine schmackhafte Fleischbrühe dar. (Sehr geeignet für Expeditionen, militärische Verproviantirung u. s. w.)

Bouillon-Würzfett. 700,0 Reinstes Rinderfett, 300,0 Reinstes Schweinefett werden in einer Porcellanschale im Dampfbade flüssig gemacht und 50,0 Bouillongewürz zugegeben. Man digerirt eine Stunde lang und filtrirt durch Heisswassertrichter. Das Bouillonfett bewahrt man in Porcellantöpfen wohl verschlossen auf. Dasselbe ist von angenehmem Geschmack und lange haltbar.

Kolatabletten. Kolapulver 25,0, Cacao-Masse 30,0, Zuckerpulver 70,0, Mixt. aromat. 1,0. Die Masse wird im Dampfbade verarbeitet und, wie bei den Fleischpeptontabletten angegeben, zu Tabletten geformt. Zur Herstellung des Kolapulvers röstet man die zerstossenen Kolanüsse und pulverisirt. (Durch die verschiedenen Entbitterungsverfahren wird der Wirkungswerth der Kolanuss beeinträchtigt, da die Kolagerbsäure, welche bei diesem Verfahren entzogen wird, neben dem Theobromin-und Coffeïngehalt der Kolanuss die eigenthümlich anregende Wirkung der Kolanuss bedingt).

Kola-Essenz. Kola, gröblich gepulv. 75,0, Confect. Aurant. 50,0, Vanillae 2,0, Cort. Cinnamom. Ceylan. 10,0 werden übergossen mit: Muscateller oder gutem Portwein 400,0, Weingeist 500,0. Man macerire 8 Tage,

---

1) Durch Pharm. Ztg. 1894. 108.

2) Apoth. Ztg. 1894. 704 u. 834.

3) Confect. Aur. 50,0, Cort. Cinnamom. 20,0, Vanillae 50,0, Muscateller oder guter Portwein 700,0, Spiritus 50,0, Macera per octo dies et filtra!

4) Cinnamom. Ceylan. pulv. 10,0, Cardomom. p., Caryophyll. p. ana 2,0. Macis p. 1,0, m. f. pulv.

5) Die Fleischpeptontabletten sind auf dem Marsche sehr angenehm, da dieselben anregend und zugleich wegen des Chocoladengehalts durstlöschend wirken.

lasse absetzen und filtrire in heissen Zuckersaft (250,0 Zucker in 400,0 Wasser). Man fülle auf Flaschen und lasse dieselben lagern.

Cacao-Essenz. Cacao deoleat. 125,0, Vanillae 2,0, Cinnamom. 2,0, Caryophyll. 0,75, Macis 0,3, Ingwer 0,1 werden übergossen mit Weingeist 750,0, Wasser 250,0. Man macerire 8 Tage und filtrire in heissen Zuckersaft (Zucker 550,0, Wasser 750,0). Die Cacao-Essenz wird auf Flaschen gefüllt und gelagert. Die Kola- und Cacao-Essenz ist als Stärkungsmittel für Reconvalescenten sehr geeignet.

Kola-Ei-Crême (sogenannter afrikanischer Punsch) und Cacao-Ei-Crême. 10 Stück Eigelb werden verquirlt mit 300,0 Zuckersaft (1 Th. Zucker, 2 Th. Wasser) und unter fortwährendem Rühren 500,0 Kola- oder Cacao-Essenz zugesetzt. Die Crêmes in Eis gekühlt und durch Strohhalme geschlürft, liefern für Reconvalescenten schmackhafte, kräftigende Getränke.

Kolapepton-Tabletten. Pepton Cibils, Kemmerich oder Kochs 150,0, Milchzucker 400,0, Cacao-Masse 300,0, Kolapulver 250,0, Zuckerpulver 400,0, Aromat. Mischung 10,0. Herstellungsweise wie bei den Fleisch-Peptontabletten.

Milch-Cacao. Condensirte Milch[1]) 1 kg, Milchzucker 500,0, Arrowroot so viel, als zur Teigbildung erforderlich ist. Der Teig wird ausgewalzt, ausgestochen und leicht verbacken. Dieser Milchzwieback wird gemahlen und durch das feinste Haarsieb geschlagen. Pulverisirter Milchzwieback 750,0, Entölter Cacao 250,0, Aromat. Mischung 10,0. Mische und fasse in Blechdosen ab. Den Eiweissgehalt kann man durch Zusatz von 10 % Aleuronat erhöhen.

Tomaten-Fruchtgelée. Frischer Tomatensaft 1500,0 (etwa 20 Stück Tomaten werden zerquetscht, durch leinenen Beutel ausgepresst und durchgeseiht), löse darin Citronensäure 30,0, setze zu Zucker 2,5 kg, Aepfelmark (aus saftreichen Aepfelarten) 1 kg. Diese Masse wird im Dampfbade, am vortheilhaftesten im Vacuum, aufgekocht und unter zeitweiligem Rühren bis zur Geléeform eingedickt. Tomaten-Fruchtgelée hat einen erfrischenden, angenehmen Geschmack und ist jahrelang haltbar. Die Aufbewahrung geschieht zweckmässig in Gläsern mit Schraubenverschluss.

Tomaten-Fruchttabletten. Tomaten-Fruchtgelée 250,0, Milchzucker 750,0, Citronensäure 10,0 werden im Dampfbade sorgfältig verarbeitet, noch feucht in die Verreibungstablettenmaschine (S. Apoth. Ztg. 1894, 667) gestrichen und 1,0 schwere Tabletten geformt. Will man comprimirte Tabletten herstellen, so streicht man die Masse auf Glass- oder Porcellanplatten, trocknet, pulverisirt und schlägt das Fruchtpulver durch ein Haarsieb, worauf die Comprimirung zu Tabletten erfolgen kann.

Tomaten-Fruchtpasta. Tomaten-Fruchtgelée 1 kg erhitzt man im Dampfbade bezw. im Vacuum und setzt jetzt unter fortwährendem Rühren geschlagenes frisches Eiweiss 500,0 zu. Die Masse wird sorgfältig verarbeitet und dann in viereckige Holzformen, auf deren Boden man geöltes Papier legt, ausgegossen. Ist die Masse etwas erkaltet, so schneidet man in Streifen und Stücke, die bei 50 bis 60° getrocknet werden. Eventuell kann man 1 % Agar zusetzen. Um schöne Farbentöne zu erzielen, färbt man die Masse mit Saftfarben.

Frucht-Rataffia. Man digerirt zerstossene: Nelken 2,0, Muskatnuss, Zimmt je 15,0, Bittere Mandeln 30,0, Coriander 125,0 mit Spiritus 6 Liter und Saft von Kirschen 1 Liter mehrere Tage und filtrirt. Dem Filtrat setzt man zu reinen Kirschsaft 5 Liter, in dem man Zucker 3 kg gelöst hat. An Stelle von Kirschsaft kann Himbeer- oder Johannisbeersaft genommen werden.

---

1) Condensirte Milch ist in Vacuumapparaten unter Zusatz von 10 % Milchzucker herzustellen. Eventuell kann reines Milchpulver, wie es neuerdings die holsteinischen Molkereien herstellen, Verwendung finden.

IV. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

A. Allgemeiner Theil.

Am 4. August 1894 sind auf Einladung des Directors des Kaiserlichen Gesundheitsamts, Geheimen Ober-Regierungsrath Köhler *Vertreter der Chemie und Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel* zusammengetreten, um darüber zu berathen, wie durch Vereinbarung von einheitlichen Untersuchungsverfahren und Beurtheilungsnormen dem Gesetze vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie dessen Ergänzungsgesetzen eine erfolgreiche Wirkung verliehen werden könne. Die Aufgabe, einheitliche Untersuchungsverfahren für das ganze Deutsche Reich zu schaffen, erscheint jetzt um so bedeutungsvoller, als durch die mit dem 10. November 1894 ins Leben getretene Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker eine bessere Ausbildung der mit der Controle der Nahrungsmittel zu beauftragenden Sachverständigen angestrebt wird. Die in Eisenach stattgehabte Versammlung hat die Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsverfahren übernommen, ihre Aufgabe für eine dauernde erklärt und den Director des Kaiserlichen Gesundheitsamtes einstimmig ersucht, bei der Reichsverwaltung dahin zu wirken, dass eine ständige Commission von anerkannten Fachmännern eingesetzt werde, welche als technischer Beirath der Reichsverwaltung die Aufgabe erhält, einheitliche Untersuchungsverfahren auf dem Gebiete der Chemie und Mikroskopie der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände für das Deutsche Reich zu berathen und festzustellen.

Ein *internationaler Congress von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern* hat weiterhin am 23. September 1894 in Wien stattgefunden, auf welchem die Principien zur Ausarbeitung eines *Codex alimentarius internationalis* erörtert und festgestellt, sowie die zur Durchführung solcher Principien nothwendigen Maassnahmen berathen wurden. Es ist daselbst ein internationales Executivcomité mit dem Rechte der Cooptation und Wien als Sitz desselben gewählt. Als Mitglieder des Comités sind Bouché, A. Hilger und E. Ludwig bestimmt. Berichte über diesen Congress finden sich in der Zeitschr. für Nahrungsmittel, Hygiene und Waarenkunde 1894, 270, 294.

Das stenographische Protokoll über die *Versammlung österreichischer Nahrungsmittelchemiker und Mikroskopiker am 10. und 11. Mai 1894* findet sich Zeitschr. f. Nahr., Hygien. und Waarenkunde 1894, 124, 142.

Jahresversammlung des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker 1894[1]).

Dreizehnte Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie am 6. bis 7. August 1894 in Aschaffenburg[2]).

Bericht über den VIII. internationalen Congress für Hygiene und Demographie in Budapest 1894[3]).

Viele auf Nahrungsmitteluntersuchung bezüglichen praktischen Erfahrungen, auf welche im speciellen Theile nicht immer eingegangen werden konnte, sind in den *Berichten über die Thätigkeit der öffentlichen Untersuchungsanstalten* niedergelegt. Von diesen sind besonders zu erwähnen:

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1893 bis 31. März 1894; von B. Fischer.

Uebersicht der 1890, 1891 u. 1892 im Chemischen Staatslaboratorium zu Bremen ausgeführten hauptsächlichen Untersuchungen; von Janke[4]).

Berichte über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes zu Darmstadt in den Jahren 1890, 1891 u. 1892; von H. Weller[5]).

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Elberfeld; von Heckmann[6]).

Jahresbericht des städtischen Untersuchungsamtes in Hannover; von G. Lange[7]).

Jahresbericht des Lebensmitteluntersuchungsamtes in München-Gladbach; von G. Neuhoeffer[7]).

IV. Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel in Nürnberg während des Jahres 1893; von H. Kaemmerer[9]).

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums der Kaiserlichen Polizeidirection in Strassburg in der Zeit vom 1. Januar 1893 bis 1. Januar 1894; von Amthor in Strassburg[10]).

XI. Bericht des chemischen Laboratoriums und städtischen Untersuchungsamtes in Ulm a. D. vom 1. Januar 1892 bis 31. December 1893. XVII. u. XVIII. Jahrgang; von C. Wacker[11]).

Bericht über die in den Jahren 1890, 1891 und 1892 in der agrikulturchemischen Versuchsstelle zu Marburg ausgeführten Untersuchungen von Lebens- und Genussmitteln; von Th. Dietrich[12]).

Bericht über die Wirkungen des Nahrungsmittelgesetzes in Belgien in den Jahren 1891 und 1892[13]).

Fälschungen in Belgien. Aus dem Berichte über die Aufsicht der Her-

---

1) Bericht in Schweiz. Wochenschr. f. Chem. und Pharm. 1894, 362, 369. 2) Forschungsber. über Lebensmitt., Hyg. u. forens. Chemie 1894. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. und Waarenk. 1894, 251, 315, 333, 348, 367. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. und Waarenk. 1894, 10, 23, 40; Forschungsber. Lebensm., Hyg. for. Chem. 1894. I. 178. 5) Viertelj. Nahr., Genussm. u. s. w. 1894. 312. 6) Chem. Ztg. 1894, 661. 7) Rev. inter. falsif. 1894. VIII. 1. Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 208. 8) Chem. Ztg. 1894. 679. 9) Viertelj. Nahr., Genussm. u. s. w. 1894. 484. 10) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 302. 11) Viertelj. Nahr., Genussm. u. s. w. 1894. 171; Pharm. Centralb. 1894. 208. 12) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 66. 77. 13) Veröffentl. Kais. Gesundheitsamt., 1894. XVIII. 240.

stellung und des Handels mit Nahrungsmitteln; die durch die Beamten des belgischen Staates constatirten Fälschungen. Februar 1894[1]).

Fälschungen in Belgien. Aus dem Bericht über die Untersuchungen und Verfälschungen von Nahrungsmitteln. (Fortsetzung.); von M. J. Delaite, Chemiker am staatlichen und städtischen Laboratorium in Lüttich[2]).

Jahresbericht des Untersuchungsamtes Lüttich 1893; von M. Molinari[3]).

Bericht des Gesundheitsamtes in Amsterdam, das Jahr 1893 umfassend[4]).

Jahresbericht der Gesundheitscommission in Mastricht, das Jahr 1893 umfassend; erstattet von L. Schols und Schoepps[5]).

In *England beobachtete Fälschungen;* von H. P. Thomas[6]).

Bericht des Untersuchungsamtes der Stadt Rotterdam; von A. Lam[7]).

Bericht über die Thätigkeit des städtischen Untersuchungsamtes in Rotterdam. Vom 1. Januar bis 1. Juli 1893; von A. Lam[8]).

Bericht über die im ersten Halbjahr 1894 in Rotterdam vorgenommenen Untersuchungen; von A. Lam[9]).

Thätigkeitsbericht des hygienischen Laboratoriums in Lugano; von E. Vinassa[10]).

Bericht des städtischen Laboratoriums in Mailand vom Jahre 1890—1892; erstattet von G. Garnelutti[11]).

Der *Gesundheitsdienst in Amsterdam*[12]).

Bericht über die Thätigkeit der Nahrungsmittel-Untersuchungsstation der Landeshauptstadt Graz im Jahre 1893[13]).

Bericht über die Thätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereines und des Wiener Apotheker-Hauptgremiums für die Zeit vom 1. September 1893 bis 23. August 1894; von M. Mansfeld[14]).

Aus dem *XII. Bericht über die Thätigkeit des chemisch-mikroskopischen Untersuchungsbureaus des Leitmeritzer Apothekergremiums in Teplitz (Böhmen);* von F. Schmied[15]).

Die *städtische Sanitätsstation zur Untersuchung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen beim hygienischen Institute der k. Universität in Moskau;* von T. Erismann[16]).

Das *städtische Laboratorium in St. Petersburg* veröffentlichte seinen zweiten Rechenschaftsbericht für das Jahr 1893; erstattet von Przybystek[17]).

Jahresbericht des Cantons-Chemikers für Basel-Stadt; von H. Kreis[18]).

Jahresbericht des Untersuchungsamtes des Cantons Bern; von F. Schaffer[19]).

Jahresbericht des Cantonschemikers von Glarus, für das Jahr 1893; von Hanhart[20]).

Jahresbericht des Cantonschemikers von St. Gallen über das Jahr 1893; von G. Ambühl[21]).

---

1) Rev. intern. falsif. 1894. VII. 163. 2) ebenda 95. 3) ebenda VIII. 19. 4) ebenda VIII. 37 u. 56. 5) ebenda VIII. 24. 6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 210. Rev. int. fals. 1894, 177. 7) Rev. int. fals. VII. 165. 8) ebenda VIII. 2. 9) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 318. 10) Viertelj. Nahr.. Genussm. u. s. w. 1894. 485. 11) ebenda 174. 12) Apoth. Ztg. 1894. 829. 13) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 23. 14) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. V. 1894. 572; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 297; Pharm. Centralh. 1894. 650. 15) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 239. 16) Viertelj. f. öff. Gesundheitspfl. 1894. 495. 17) Chem. Ztg. 1894. 1743. 18) Chem. Ztg. 1894. 1212. Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894 224; Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1894. 455. 19) Rev. intern. falsif. 1894. VII. 196. Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 228. Schweiz. Wochenschr. f. Chem u. Pharm. 1894. 463. 20) Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1894. 498. 21) Jahresber. üb. d. Verw. d. Medicinalwes. u. öff. Ges. des Cantons St. Gallen für 1893; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. 498.

Zweiter Jahresbericht des Cantons-Chemikers des Cantons Thurgau; von A. Schmid[1])-Frauenfeld.

Jahresbericht des Cantons-Chemikers von Waadt über das Jahr 1893; von Fr. Seiler[2]).

Jahresbericht des Cantons-Chemikers von Zürich über das Jahr 1893; von A. Laube[3]).

Aus dem *Jahresberichte des Stadtchemikers von Zürich über das Jahr 1893;* von A. Bertschinger[4]).

Fälschungen in Serbien. Verschiedene Fälschungen und das Wasser der neuen Wasserleitung in Belgrad; von M. Lecco[5]).

Fälschungen in Spanien. Jahresbericht des Untersuchungsamtes der Stadt Sevilla von September 1892 bis September 1893; erstattet von L. Murga[6]).

Beobachtete Fälschungen in Amerika; von H. M. Wiley[7]).

Verfälschungen in Uruguay; von Felippone[8]).

Ueber die *Verwendung der Centrifuge bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten* veröffentlichte W. Thörner[9]) eine Anleitung. Die bei den Methoden benutzte Centrifuge, welche von der Maschinenfabrik von Dierks & Möllmann in Osnabrück gefertigt wird, ist so construirt, dass die Centrifugenröhrchen im Ruhezustande senkrecht aufgehängt sind und erst während des Betriebs der Centrifuge in die horizontale Lage kommen. Für die verschiedenen Bestimmungen sind dem besonderen Zwecke angepasste Centrifugenröhrchen bestimmt, welche zum Theil direct die Procente des zu bestimmenden Stoffes abzulesen gestatten.

Wann sind Nahrungs- und Genussmittel als verdorben zu erklären? von S. Bein[10]).

Ueber den Nutzen der Mikrophotographie in der Praxis des Nahrungsmittelchemikers, von G. Oppermann[11]).

Weitere Mittheilungen über das Kupfer vom Standpunct der Toxikologie; von A. Tschirch[12]).

Zur *Wirkung des Kupfers auf den thierischen Organismus;* von M. Klemptner[13]); von de Moor[14]).

Ueber die *Abspaltung von Kohlensäure, Merkaptan und Schwefelwasserstoff beim Kochen einiger animalischer und vegetabilischer Nahrungsmittel* berichtete F. Niemann[15]).

Schwefelgehalt menschlicher und thierischer Gewebe; von Hugo Schulz[16]).

Zur *quantitativen Eisenbestimmung in Pflanzen- und Thieraschen* hat M. Ripper[17]) ein Verfahren angegeben.

---

1) Chem. Ztg. 1894. 1212. Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 224. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. 523. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. 538; Chem. Ztg. 1894. 1358. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. 524. 536; Chem Ztg. 1894. 1048. 4) Schweiz. Bl. f. Ges. Pfl. 1894. No. 10 u. 11. 5) Rev. intern. falsif. 1894. VII. 195. 6) ebenda VII. 98 u. 111. 7) ebenda VII. 161. 8) Rev. intern. fals. 1894. 178. Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 210. 9) Pharm. Centralh. 1894. 576. 10) Pharm. Ztg, 1894. 697. 11) Apoth. Ztg. 1894. 902. 12) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. V. 1894. 831. 13) Dissert. Jurjew; Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894. 485; Pharm. Ztg. 1894. 642. 14) Arch. de Pharmacodynamie 1894. Vol. I; Apoth. Ztg. 1894. 913. 15) Archiv f. Hyg. XIX. 126. Apoth. Ztg. 1894. No. 52. 16) Arch. f. Phys. 1894. 208. 16) Pharm. Centralh. 1894. 198.

B. Specieller Theil.

Milch.

Ueber die *chemische Zusammensetzung des Kuhcolostrums;* von L. Vaudin[1]).

Beitrag zum Studium des Colostrums der Milch; von V. Haudet[2]).

Chemische Zusammensetzung der Milch und der Butter verschiedener Thiere; von A. Pizzi[3]).

Ueber die *Citronensäure und das Calciumphosphat, welche sich in der Milch in Lösung befinden;* von L. Vaudin[4]).

Die *Zusammensetzung und der diätetische Werth der Schlempemilch;* von Ohlsen[5]). Verf. hat keine Anhaltspuncte dafür gewonnen, dass Schlempemilch bei Säuglingen Verdauungsstörungen oder Rachitis erzeuge. Die mikroskopische und bakteriologische Prüfung der Schlempemilch ergab keine Abweichung von anderer Kuhmilch.

Ueber die *Wirkungen des Glaubersalzes auf die Beschaffenheit der Milch der Kühe;* von E. Hess, F. Schaffer und M. Lang[6]). Die Versuche führten zu folgenden wesentlichen Ergebnissen: Die Milch giebt bei Glaubersalzfütterung beim Melken keinen Schaum und besitzt einen glaubersalzähnlichen Geschmack. Alle Thiere zeigten auffällige pathologische Veränderungen am Euter (Katarrh, Cystenbildung, Mastitis etc.). Das Caseïn der Milch zeigte eine bedeutend verminderte Gerinnungsfähigkeit; der Fettgehalt der Milch war während der Versuchsdauer erheblich gestiegen.

Fütterungsversuche mit entfettetem Fischmehl bei Milchkühen, angestellt von Kühn[7]), ergaben, dass sich die Milchmenge nicht ändert, dass aber der Fettgehalt zunimmt. Andere besondere Kennzeichen konnten, wie Klien feststellt, an solcher Milch nicht beobachtet werden.

Ueber den *Einfluss der Quantität des Futters auf den Milch- und Butterertrag* haben H. J. Waters, W. H. Caldweld und R. H. Weld[8]) Versuche angestellt.

Ueber die *Wirkung der Kartoffelkrautfütterung auf die Milch und Milchproducte* sind in der Molkereischule Rüttli Untersuchungen angestellt. Spec. Gew. u. Fettgehalt blieben unverändert, dagegen zeigte die Milch abnorme Erscheinungen bei der Labgerinnung und erwies sich untauglich für die Käsefabrication[9]).

Versuche über den Einfluss von starker Kraftfütterung auf die Milchsecretion. Auf den procentischen Fettgehalt der Milch scheint die verstärkte Fütterung nur geringen Einfluss gehabt zu haben[10]).

Einiges über den *Einfluss von Futtermitteln auf die Beschaffenheit der Milch und Butter;* von R. Krüger[11]).

Entwurf für den Codex alimentarius austriacus: Milch (Kuhmilch, Rahm, Magermilch, Buttermilch und Molke; Büffelmilch; Ziegenmilch; Schafmilch; Eselsmilch und Stutenmilch; Frauenmilch[12]).

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. durch Chem. Ztg. 1894. Rep. 25. 2) Chem. Ztg. 1894. 23. 249. 3) Stat. sperim. agr. ital. 1894. 26. 615. 4) Annal. de l'Inst. Pasteur 1894. 502. Chem. Ztg. 1894. Rep. 249. 5) Molkereiztg. 1894. 4. 6) Separ. aus Landw. Jahrb. VII. 1893; Apoth. Ztg. 1894. 162. 7) Molkereiztg. 1894. 44. 8) Molkereiztg. 1894. 46. 9) Molkereiztg. 1894. 19. 10) Molkereiztg. 1894. 18. 11) Molkereiztg. 1894. 37. 12) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I. 294; Chem. Ztg. 1894 No. 41.

Die *chemische Untersuchung der Kuhmilch;* von Chas. O. Curtman[1]).

The little Detector ist ein in Amerika zur *Vorprüfung der Milch auf Verfälschung* gebrauchtes einfaches und handliches Instrument, das im Princip eine Milchwaage darstellt, die aber nicht aus einem Aräometer, sondern aus einem Schwimmkörper mit einer bestimmten Marke besteht[2]).

Die *Anwendung der eudiometrischen Methode zur Untersuchung von Milch, Lab und Wasser zu Käsereizwecken;* von F. Schaffer[3]). Verfasser giebt eine eingehende Beschreibung seiner Methode, des dazu verwendeten Gasgährapparates und der erhaltenen Resultate.

Zur *Conservirung der Milch für analytische Zwecke* auf nur einen Tag empfiehlt M. Kühn[4]) Borax, für einige Tage Fluornatrium, für längere Zeit Kaliumdichromat.

Zur *Vermeidung des durch das lange Stehen der Milchproben eintretende Aufrahmen sowie zur Beseitigung derjenigen Fehler, welche sich wiederum durch das gegen das Aufrahmen nothwendig werdende tägliche Umschütteln einstellen,* empfiehlt R. Krüger[5]) als einziges Mittel das Erwärmen der Milch auf etwa 50°. Wenn man dann schüttelt, vertheilt sich der Rahm vollständig fein und es wird eine richtige Durchschnittsprobe erzielt. — Formalin ist ein Conservirungsmittel ersten Ranges; schon 0,1 cc genügt, um 100 cc Milch auf lange Zeit vor dem Gerinnen zu schützen.

Eine *Vorrichtung zur Entnahme von Milchproben* hat H. Daniels[6]) angegeben.

Bevan[7]) berichtete in der Octobersitzung der Society of public analysts über die *Verminderung des Abdampfrückstandes beim Aufbewahren der Milch.* Der Verlust an Abdampfrückstand steht jedoch nicht in einem geraden Verhältniss zu der gebildeten Säuremenge; das Maass der Verminderung des Abdampfrückstandes sowie der Säurebildung hängt natürlich sehr von der Aufbewahrung der Milch ab. Da aber zwischen diesen beiden Werthen keinerlei Verhältniss besteht und zweifellos anzunehmen ist, dass auch die gebildeten Mengen an Alkohol, Ammoniak und Essigsäure in keinem festen Verhältniss zu dem Verlust an Abdampfrückstand stehen, so ist die Frage berechtigt, ob es heute noch als zulässig erachtet werden kann, aus den Zersetzungsproducten der Milch auf den fettfreien Abdampfrückstand der unzersetzten Milch zu schliessen. — In der Discussion, die sich an diesen Vortrag schloss, und an welcher Hehner, Allen, Richmond u. A. sich betheiligten, war man einstimmig der Ansicht, dass ein derartiger Rückschluss nicht erlaubt sei. Allen betonte, dass Milch nur in unzersetztem Zustande zu Untersuchungen

---

1) Pharm. Rundsch. Newyork 1894. 281. 2) Berl. Molkereiztg. 1894. 51. 3) Landw. Jahrb. d. Schweiz. VII. 72; ausführliches Referat in Vierteljahrsschrift üb. d. Fortschr. a. d. Geb. d. Nahr. u. Genussm. 1894, 32. Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Ph. 1894. 17 u. 29. 4) Molkereiztg. 1894. 24. 5) Molkereiztg. 1894. 48. 6) Milchztg. 1894. 14. 6) The Analyst 1894. November.

kommen sollte, und bezeichnete es als wünschenswerth, dass die mit der Entnahme der Proben beauftragten Polizeibeamten der Milch beim Ankauf gleich eine abgewogene Menge eines Conservirungsmittels (Kaliumdichromat) zusetzten. Gegen diese Forderung wurde von verschiedenen Seiten Widerspruch erhoben, weil durch einen solchen Zusatz unter Umständen ein schon von dem Milchverkäufer vorgenommener Zusatz nicht mehr nachweisbar sein würde. Als Conservirungsmittel wurde Formaldehyd sehr empfohlen. Nach Richmond verhindert schon ein Zusatz von 0,05% für einen Monat die Zersetzung der Milch; grössere Mengen bewirken beinahe unbeschränkte Haltbarkeit.

Um *einheitliche Normen in der Ausführung der Milchanalysen* anzustreben, so dass die Resultate der verschiedenen Analytiker mit einander verglichen werden können, schlägt M. Meillère[1]) nachstehende Methoden vor:

Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 15°.

Bestimmung des Trocken-Extracts: 5 cc Milch werden in eine flache Schale gebracht und die Coagulation durch einige Tropfen absoluten Alkohols vermittelt. Nach erfolgter schneller Abdampfung auf dem Wasserbade wird nach drei Stunden die Wägung vorgenommen. Ein noch genaueres Resultat wird erhalten: Man tarirt ein ein trockenes, gefaltetes Filter enthaltendes Becherglas, giesst auf das Filter 5 cc Milch und erhält das Ganze während 3 Stunden auf 100°.

Bestimmung der Zuckersubstanz: 100 cc Milch werden mit 10 cc Bleisubacetatlösung versetzt, nach einer Stunde wird filtrirt, und das Filtrat im Polarisationsapparat untersucht. Der Milchzucker kann auch nach der Methode von Causse bestimmt werden, indem man zu je 10 cc Fehling'scher Flüssigkeit um die Hälfte verdünnt, 2 cc $^1/_{10}$ Ferrocyanürlösung hinzufügt und die Bleimolke tropfenweise in die kochende Flüssigkeit, bis zur Entfärbung derselben, einfliessen lässt. Sobald man die Endreaction überschreitet, bildet sich ein charakteristischer graugrüner Niederschlag.

Bestimmung der Fettsubstanz: Dieselbe wird nach der Methode von Adam ausgeführt. Diese besteht darin, dass man zu 10 cc Milch 24 cc eines Gemisches hinzufügt, zusammengesetzt aus 833 cc Alkohol von 90°, 30 cc Ammoniak, auf 1000 cc verdünnt, und 1100 cc Aether. Die Milch wird in einem mit Hahn versehenen Apparate abgenommen, welcher bei 10 cc eine Marke besitzt. Die ätherhaltige Flüssigkeit wird mit einem graduirten Probirglas abgemessen. Nach 20 Minuten Ruhe wird die untere Flüssigkeit bis auf etwa $^1/_2$ cc abgezogen, darauf an die untere Oeffnung ein Schlauch befestigt, welcher gestattet, 20 cc Wasser einzuführen, ohne Emulsion zu veranlassen. Das Wasser soll schwach gefärbt sein, um das Ablassen durch den Hahn zu erleichtern. Die ätherische Butterlösung wird durch die obere Oeffnung in eine Nickelschale gegossen und nach Verdunstung des Aethers auf das Wasserbad gebracht.

Bestimmung des Stickstoffs: Man dampft 10 cc Milch in einem 250 cc haltenden Kolben mit flachem Boden schnell ab, bringt auf den Rückstand 10 g Kaliumdisulfat und 10 cc gewöhnliche Schwefelsäure und kocht einige Augenblicke. Wenn der Schaum fällt, fügt man 10 cc Nordhäuser Schwefelsäure hinzu und bringt in die kochende Flüssigkeit nach und nach 5 g granulirtes Mangandioxyd. Die farblose Flüssigkeit giesst man in einen 250 cc-Kolben, fügt einen Ueberschuss von Natronlauge hinzu und verbindet den Kolben schnell mit einem Kühlapparate, wie er zur Ammoniakbestimmung gebraucht wird. Eine Spur Vaselin, ein Zinkstreifen und einige Cokes-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1894 No. 4; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 330.

stückchen sichern ein regelmässiges Kochen. Das Destillat wird in einem Kugelapparate, welcher 10 cc Normalsäure enthält, aufgefangen. Nach Titration der überschüssigen Säure berechnet man aus der verbrauchten Menge die Ammoniakmenge.

Bestimmung der Salze: 10 cc Milch werden zur Trockne verdampft, dann bei nicht zu hoher Temperatur geglüht. Die Kohle wird durch kochendes Wasser erschöpft, bevor man sie durch Steigerung der Temperatur verbrennt. Man giesst sodann die erhaltene Flüssigkeit auf die unlösliche Asche, verdampft und trocknet bei 180°. Zur Bestimmung der Phosphorsäure genügen 5 cc Milch. Die Asche wird mit Salpetersäure 1 : 10 aufgenommen, zu der Flüssigkeit 100 cc Molybdänlösung gegossen, 2 Stunden kalt stehen gelassen, dann 2 Stunden auf 40° erwärmt und der Niederschlag auf einem tarirten Filter gesammelt. Um das Auswaschen zu erleichtern, bereitet man 100 cc Salpetersäure 1 : 10, verwendet hiervon 50 cc zum Auswaschen, verdünnt den Rest wieder auf 100 cc, braucht abermals 50 cc als Waschwasser, verdünnt den Rest abermals, so dass schliesslich mit einem Wasser ausgewaschen wird, dessen Säuregehalt gering genug ist, um das Austrocknen des Filters ohne Gefahr vornehmen zu können.

Das *Verhalten der Milch gegen Labflüssigkeit* haben R. Lezé und E. Hilsont[1]) zur Beurtheilung der Beschaffenheit der Milch verwerthbar zu machen gesucht. Zu den Untersuchungen verwendeten sie eine Lösung von 1 Th. Lab auf 10 cc H_2O, von welcher sie 1 cc in 100 cc Milch brachten und nun mit Hilfe einer Secundenuhr die Zeit bestimmten, in welcher die Milch coagulirt wurde. Unter Berücksichtigung der Einflüsse, welche die Gerinnung beschleunigen oder verlangsamen können, als Temperatur, Kohlensäure, feste Substanzen, Wasserzusatz, Aufkochen der Milch etc. sind sie zu nachstehenden Schlüssen gelangt: Gute Milch wird durch die Labflüssigkeit in $3^1/_2$—4 Min. coagulirt, der Quark ist homogen und schön weiss wie Porzellan. Weicht die Coagulationszeit beträchtlich von der angegebenen (4 Min.) ab und ist der Quark klümperig und ohne Glanz, so ist die Milch als verdächtig einer Analyse zu unterwerfen. Braucht die Milch sehr lange um zu coaguliren, so liegt der Verdacht nahe, dass derselben Wasser oder ein alkalisches Conservirungsmittel zugesetzt ist. Milchsorten, welche sehr schnell gerinnen, enthalten fremde Substanzen oder sind bereits durch Mikroorganismen verändert. Eine Milch, welche in weniger als 2 Minuten coagulirt, muss unter allen Umständen verworfen werden, sowohl für Ernährungszwecke als auch zur industriellen Verarbeitung.

Ueber die *Säurezunahme, welche in derselben Milch bei verschiedenen Temperaturen eintritt*, veröffentlicht Fr. J. Herz[2]) Untersuchungs-Ergebnisse (nach Soxhlet-Henkel).

Ueber die *freiwillige Säuerung der Milch;* von G. Leichmann[3]).

Die *Wichtigkeit der Stallprobe bei Beurtheilung der Marktmilch* zeigt E. v. Raumer[4]) an folgendem Beispiel. Eine zur Untersuchung eingesandte Marktmilch zeigte folgende Zusammensetzung: Spec. Gew. 1,0285; spec. Gew. des Milchserums 1,0220; Trockenrück-

1) Compt. rend. 1894. 1069. 2) Mitth. d. Milchw. Ver. i. Allgäu V. 142. 3) Milchztg. 1894. 33. 4) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. I. 22.

stand 9,16: Fett (gew. anal.) 1,55; Milchzucker 3,82. Die durch die Polizei entnommene Stallprobe ergab folgendes Bild: Spec. Gew. 1,031; spec. Gew. des Serums 1,0240; Trockenrückstand 8,58; Fett 0,48; Milchzucker 4,10. Mit Rücksicht auf diesen abnormen Befund fand nunmehr in der Annahme, dass durch irgend eine Manipulation die Polizei bei der Probeentnahme getäuscht worden sei, Stallprobe durch den Thierarzt statt; die Untersuchung ergab folgende Zahlen: Spec. Gew. 1,0310; spec. Gew. des Serums 1,0254; Trockenrückstand 8,31; Fett 0,25; Milchzucker 4,00. Bemerkt muss noch werden, dass diese abnorm — unzweifelhaft pathologisch — zusammengesetzte Milch nur von einer Kuh stammte, ein Fall, bei welchem bekanntermaassen doppelte Vorsicht nöthig ist, und dass aus dem Marktmilchresultate allein niemals Schlüsse gezogen werden können.

Zur *Stallprobeentnahme;* von A. Halenke[1]).

Während Martiny[2]) in seinen Publicationen auf die *Unzuverlässigkeit der Stallprobe* hinweist, leitet Mader[3]) aus dem gleichen Material das Gegentheil ab. Auch könnten mikroskopisch-bakteriologische Prüfungen, Feststellung des Schmutzgehalts der Milch, Vorschläge bezüglich eines zu fordernden Minimalgehaltes der Milch im Sinne Martiny's nicht in dem Grade verwerthet werden, wie die häufig vorzunehmenden polizeilichen Lactodensimeter-Vorprüfungen und die darauf folgenden Fett- und Trockenmasse-Bestimmungen im Laboratorium.

Aus 60 Milchuntersuchungen leitet Fr. J. Herz[4]) den Beweis für den unschätzbaren Werth ab, welchen die *Stallprobe* unter den Allgäuer Verhältnissen gewährt, selbst wenn nachgewiesenermaassen im Stalle Unregelmässigkeiten vorkommen, wie sie so gerne als Einwände geltend gemacht werden, oder wenn die Vornahme der Stallprobe nicht gleich in den nächsten 24 Stunden möglich war. Auf andere Gegenden, wo nicht bloss in der Stallhaltung, Melkung, Fütterung und Viehrasse, sondern auch im Gehalt der Milch ganz andere Verhältnisse zu Tage treten und wo z. B. die Polizei nur einen Mindestgehalt der Milch von $2^1/_2$ % Fett fordert, werden allerdings diese Thatsachen nicht ohne Weiteres zu übertragen sein.

Die *Zusammensetzung der Stallprobenmilchen,* die im Jahre 1893 an die Untersuchungsanstalt Memmingen eingeliefert wurden, sind von Fr. J. Herz[5]) des Vergleiches halber den im Vorjahre erhaltenen Zahlen gegenübergestellt.

Zum *Nachweis von Alkohol in Milch* empfiehlt F. Klingemann[6]) die Tension des Dampfes und das specifische Gewicht zu ermitteln. Die Jodoformreaction sei bei Untersuchung von Milch desshalb nicht zu verwenden, weil man in Milch von Kühen, welche tagelang frisches Futter frassen, auch ohne dass Alkohol darin enthalten war, die Reaction wahrnehmen konnte.

1) Forschungsber. 1894. I. 104. 2) Berl. Molkereiztg. 1894. No. 37 u. 38. 3) Milchztg. 1894. 11. 4) Mitth. Milchw. Vereins i. Allgäu, V. 2. 37—41. 5) Mitth. Milchw. Vereins i. Allgäu V. 41—43. 6) Virch. Arch. Bd. 126.

Zum *Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch* giebt Lescoeur[1]) folgendes Verfahren an: Man setzt zur Milchprobe eine Spur von gut getrocknetem und feingepulvertem Lab, wodurch die Milch fast augenblicklich gerinnt. Die Molke wird abfiltrirt und deren Dichte bestimmt, die 1,029—1,031 bei 15° betragen muss. Dann bestimmt man den Extractgehalt der Molke, der 67—71 g pro 1 l bei natürlicher Milch beträgt. Ist die Dichte der Molken unter 1,027 oder deren Extract unter 67 g pro 1 l, so ist ein Wasserzusatz als vorhanden anzunehmen. Ein Zusatz von je 4% Wasser zur Milch verringert in den Molken die Dichte um 0,001 und den Extractgehalt um 2 g pro 1 l.

Frische und gekochte Milch. Bei der polizeilichen Controle oder bei Gerichtsverhandlungen wird von Seiten der Milchfälscher nicht selten die Ausrede gebraucht, die beanstandete Milch sei vorher abgekocht, oder abgekochte Milch sei mit frischer Milch vermischt worden. Zur Klarstellung, ob bei einem derartigen Verfahren in Bezug auf den Fettgehalt der Milch sich beachtenswerthe Veränderungen ergeben würden, hat E. Späth[2]) vergleichende Untersuchungen angestellt und erwartungsgemäss gefunden, dass eine wesentliche Veränderung in der Milch beim Kochen nicht herbeigeführt wird; im Gegentheil, es wird der Fettgehalt sogar nicht unwesentlich erhöht. Der zur Unterscheidung von frischer und gekochter Milch empfohlenen Ozonreaction kommt ein besonderer Werth nicht zu, abgesehen schon davon, dass bei einer vorliegenden Mischung von frischer und gekochter Mlich diese Reaction einen Beweis zu erbringen, ob frische oder gekochte Milch vorliegt, überhaupt nicht im Stande ist.

Die *Begriffe „specifisches Gewicht" und „Dichte"* wurden von J. Nisius[3]) theoretisch erörtert, und die gewonnenen Folgerungen auch speciell für Milch in Betracht gezogen. Das specifische Gewicht eines Körpers bei der Temperatur t, bezeichnet mit $s\left(\frac{t}{t}\right)$, ist eigentlich nichts anderes als das Verhältniss von d (t) seiner Dichte bei der Temperatur t zu dw (t) der Dichte des Wassers bei der gleichen Temperatur t, also:

$$s\left(\frac{t}{t}\right) = \frac{d\ (t)}{dw\ (t)}$$

Da die specifischen Gewichtsangaben von der willkürlich gewählten Normaltemperatur abhängen, und nur die specifischen Gewichte bezogen auf Wasser von 4° den Dichtezahlen gleich zu erachten sind, so beobachtet man $s\left(\frac{t}{t}\right)$, berechnet $s\left(\frac{t}{4^\circ}\right)$ und schreibt dies als Dichte d (t). Wenn z. B. das specifische Gewicht der Milch bei 15° bezogen auf Wasser von 15° den Werth 1,03150 hat, so ist $s\left(\frac{15^\circ}{4^\circ}\right) = 1{,}03060$ und $d\ (15^\circ) = 1{,}03060 \frac{g}{cc}$. Verfasser

1) Chem. Ztg. 1894. 69. 2) Forschungsber. Lebensm. Hyg. for. Chem. 1894. I. 343. 3) Milchztg. 1894. 28.

spricht die Ansicht aus, dass im Laufe der Jahre auch in der milchwirthschaftlichen Fachlitteratur, die specifischen Gewichtsangaben durch Dichteangaben zu ersetzen seien. Unumgänglich nothwendig ist dieser Ersatz schon heute bei den Butterfettbestimmungen.

Als mögliche *Ursachen der Aenderung des specifischen Gewichts der Milch nach dem Melken* werden von H. D. Richmond[1]) folgende angeführt: 1. Die Milch kann nach dem Melken noch Luftbläschen enthalten. 2. Milchzucker ist möglicherweise als Anhydrid im Euter und kann nach einiger Zeit hydratisirt werden. 3. Eine Veränderung der Albuminstoffe, analog dem Fibrin; in diesem Falle wäre der Vorgang enzymischer Natur. 4. Die Fettkügelchen ziehen sich vielleicht langsam zusammen, da sie von einer schlecht leitenden Schicht umgeben sind. 5. Eine chemische Reaction findet vielleicht statt, wie etwa zwischen Aldehyd und Wasser. — Die Ansicht, dass der Vorgang enzymischer Natur ist, hat die grösste Wahrscheinlichkeit für sich.

Mats Weibull[2]) hat eine Methode gefunden, das *specifische Gewicht geronnener Milch* zu bestimmen. Er schüttelt die geronnene Milch mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Ammoniak, bis alles gelöst ist, misst die ammoniakalische Flüssigkeit in einem Messcylinder ab, berechnet daraus die ursprüngliche Milchmenge und bestimmt jetzt in gewöhnlicher Weise das specifische Gewicht und die Temperatur der Flüssigkeit. Die Contraction der Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak liegt innerhalb der Fehlergrenzen des Ablesens. Die Berechnung des specifischen Gewichts erfolgt nach der Gleichung:

$$\text{Vol. Ammoniak} \times \text{Spec. Gew. desselben} + \text{Vol. Milch} \times \text{Spec. Gew. derselben} = \text{Vol. Flüssigkeit} \times \text{Spec. Gew. derselben},$$

in der nur das specifische Gewicht der Milch unbekannt ist.

J. Okulitsch[3]) hat diese Methode nachgeprüft unter Verwendung von reinem Ammoniak spec. Gew. 0,9852. Die Versuche erwiesen im Vergleich mit den berechneten Resultaten eine Durchschnittsdifferenz von 0,00181 auf, also beträchtlich mehr wie bei Weibull, welcher nur 0,0003 angiebt. Die Ursache dieser beträchtlichen Differenz erklärt sich Verf. aus der Gewichtsabnahme, welche die Milch bei der Säuerung dadurch erleidet, dass gasförmige Zersetzungsproducte entstehen. Aus den Resultaten einiger hierüber angestellten Versuche geht dieses auch unzweifelhaft hervor, indem sich nach einigen Tagen der Säuerung eine Abnahme der Trockensubstanz zeigte, wodurch natürlich das spec. Gewicht eine Verminderung erleiden muss.

M. Weibull[4]) hat seine Methode nochmals geprüft. Zur Vermeidung von Fehlerquellen darf die vorgeschriebene Menge Ammoniak nicht zu weit überschritten werden, die Milch soll erst

1) Chem. Ztg. 1894. 101. 2) Hygien. Rundschau 1894. 451. 3) Milchztg. 1894. 6. 4) Chem. Ztg. 1894. 49.

nach $^1/_2$—1 Stunde, nachdem sie leichtflüssig geworden ist, abgemessen werden, endlich ist mit der Bestimmung des spec. Gewichtes solange zu warten, bis die kleinen Luftblasen, welche beim Schütteln eingeschlossen werden, entweichen können. Der Fehler beträgt bei richtigem Arbeiten nicht mehr als einen halben Lactodensimetergrad (0,0005). — Zur *Bestimmung des Fettes in geronnener Milch* benutzt Verf. das schon früher vorgeschlagene Verfahren, welches aber in der Weise verbessert wurde, dass man die zu untersuchende Milch dem Volumen nach nicht im Voraus kennen muss. Man verfährt zuerst ganz wie zur Bestimmung des spec. Gewichts, setzt also etwa $^1/_{10}$ der Milchmenge Ammoniak hinzu, schüttelt und erfährt so die Volumina der ammoniakalischen Flüssigkeit und der Milch; man erkennt also leicht, wie viel Milch — nach Volumen gerechnet — diese Flüssigkeit enthält. Wenn z. B. 20 cc Ammoniak zugesetzt sind, und die ganze Flüssigkeit aus 240 cc bestand, so enthielt die Mischung, da die Contraction sehr gering ist und auch keine chemischen Veränderungen stattfinden, $\frac{220}{240} = {}^{11}/_{12}$ Volum-Theile Milch. Der Gehalt an Fett in dieser Mischung kann jetzt in gewöhnlicher Weise bestimmt und so der Fettgehalt in der ursprünglichen Milch berechnet werden. Wenn also beispielsweise 3 % Fett in der oben erwähnten Milch gefunden waren, so enthielt die ursprüngliche Milch $^{12}/_{11}$ davon oder 3,273 % Fett. Da das spec. Gew. von ammoniakalischer Milch und natürlicher Milch nicht gleich ist, so wird bei dieser Rechnung ein kleiner Fehler gemacht und das Resultat würde sich, wenn man z. B. das spec. Gew. der Milch zu 1,001 und dasjenige der ammoniakalischen Milch zu 1,026 annimmt, nach der Formel $240 \times \frac{3}{100} \times 1{,}026 = 240 \times \frac{x}{100} \times 1{,}031 = 3{,}259$ ergeben. Der Fehler, welchen man bei Vernachlässigung der beiden verschiedenen spec. Gew. begeht, beträgt in den meisten Fällen nicht mehr als 0,015. Der Verfasser bespricht die weitere technische Handhabung bei der Ausführung der empfohlenen Methode und führt eine Reihe von Analysen an, aus denen er folgende Schlüsse zieht:

1. Beim Sauerwerden von Milch entsteht ein Verlust von Fett, der während der ersten Wochen, wenn das Sauerwerden bei etwa 20° und in verschlossenen Flaschen geschieht, nicht über 0,05 % steigt. Bei Magermilch wurde sowohl hier wie bei Versuchen, die später angeführt werden sollen, ein derartiger Verlust nicht beobachtet.

2. Am besten präparirt man die geronnene Milch für die Bestimmung des Fettes in gleicher Weise wie für die Bestimmung des specifischen Gewichtes. Wenn man also zu der sauren Milch ein genau abgemessenes Volum Ammoniak hinzusetzt und schüttelt, so lässt sich aus dem Gesammtvolumen die Milchmenge leicht berechnen. Am einfachsten ist genau $^1/_{10}$ Ammoniak zuzusetzen, denn man braucht dann nur noch $^1/_{10}$ des gefundenen Fettgehalts zu addiren, um den wirklichen Werth zu finden.

3. Für exacte Analysen ist es nothwendig, sowohl dem spec. Gewicht als der Adhäsion der Milch Rechnung zu tragen; — wenn man daher die Milch nicht wägen, sondern messen will, muss man also eine besondere Pi-

pette anwenden, oder eine Correctur an der gewöhnlichen Pipette anbringen.

4. Bei dem Lactokrit, Butyrometer und den Methoden, nach welchen die Milch mit einer bestimmten Pipette abgemessen wird, muss man also einen ziemlich constanten Fehler bekommen. Durch einen Zuschlag von 0,05 % — bei normaler Milch von etwa 3 % Fett und der vorgeschriebenen Ammoniakmenge — kann man diesen Fehler corrigiren.

Die *Ammoniakprobe* ist, wie von M. Weibull[1]) angestellte vergleichende Untersuchungen ergeben haben, sehr geeignet zur *Untersuchung von Sammelproben von Milch sowohl für die Bestimmung des Fettes als auch des specifischen Gewichts.* Das Ammoniak-Verfahren empfiehlt Verf. nicht nur für die Untersuchung von Vollmilch von einzelnen Kühen, sondern auch zum Controliren des Separirens und des Butterns in Molkereien. Anstatt Einzelproben von Buttermilch oder Magermilch täglich zu untersuchen, sammelt man jeden Tag 25 oder 50 cc in einer $^1/_3$-Literflasche; erst wenn diese etwa $^4/_5$ — nicht mehr — voll ist, wird die Sammelprobe untersucht. — Bei der Analyse von Buttermilch — auch wenn Einzelproben untersucht werden sollen — empfiehlt es sich, immer $^1/_{10}$ Ammoniak zuzusetzen und die Probe bis etwa 40° zu erwärmen; man bekommt dadurch eine gute Durchschnittsprobe, wie es auf andere Weise kaum gelingt.

Der *Fettgehalt der Milch, seine wirthschaftliche Bedeutung und Vergrösserung*[2]).

In einem Bericht „Forschungen auf dem Gebiete der Milchviehhaltung" bespricht Backhaus[3]) u. A. die *Beeinflussung des Fettgehalts der Milch durch verschiedene Kraftfuttermittel.*

Untersuchungen der Milch in den verschiedenen Stadien des Melkens zeigten Vrieze[4]) bedeutende *Unterschiede im Fettgehalt.* Um bei Untersuchungen über den Werth einer Milch nicht zu unrichtigen Ergebnissen und zu einem falschen Urtheil zu gelangen, ist daher gründliches und sorgfältiges Ausmelken des Euters und tüchtige Durchmischung des Ganzen nothwendig.

Ueber *Acid-Butyromine mit Versuchen;* von N. Gerber[5]).

Ueber einige *neuere Milchfettbestimmungsmethoden sowie vergleichende Untersuchungen über das Soxhlet'sche aräometrische und das N. Gerber'sche acidbutyrometrische Verfahren* berichtete L. Janke[6]). Eine Methode, welche auf dem Princip der Laval'schen Lactokrit-Methode beruht, und die nicht blos wegen der zu verwendenden kleinen Materialienmengen, sondern auch wegen des geringen Zeitaufwandes den Vorzug vor der Soxhlet'schen Methode verdient, ist die in neuester Zeit von N. Gerber empfohlene Methode, bei der Centrifugalkraft zur Abscheidung des Milchfettes Verwendung findet (s. Jahresber. 1893). Nach Gerber sollen die nach dieser Methode erhaltenen Resultate mit denjenigen der gewichtsanalytischen Verfahren verglichen, Differenzen von 0,1—0,15 % nicht überschreiten, was auch von einer Reihe von Bestimmungen

1) Chem. Ztg. 1894. 81. 2) Milchztg. 1894. 8. 3) Milchztg. 1894. 8. 4) Milchztg. durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 363. 5) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I 130 (s. auch Jahresber. 1893). 6) Forschungsber. üb. Lebensm. etc. 1894. I. 79.

gilt, die von L. Janke sowohl nach der Soxhlet'schen als auch nach der Gerber'schen Methode ausgeführt wurden. Zum Schluss führt Verfasser noch einen Apparat an, der mit dem Soxhlet'schen Milchfettbestimmungsapparate, was die Genauigkeit der Resultate angeht, zwar nicht concurriren kann, der aber doch seines billigen Preises wegen empfohlen zu werden verdient, es ist das der Demichel'sche Apparat, bei dem das Milchfett mit Aether in Lösung gebracht, durch Zusatz von Alkohol dann abgeschieden und bei 40 bezw. 20° dem Volumen nach gemessen wird.

Zur *Verwendung der Centrifuge bei Bestimmung des Fettgehalts in Milch* und bei *Bestimmung des Rahmgehalts der Milch* hat W. Thörner[1]) eine Anleitung gegeben.

Ueber die *Soxhlet'sche aräometrische Fettbestimmungsmethode;* von H. Timpe[2]). Unter der Voraussetzung, dass beim Lösen von Fett in Aether keine Volumveränderungen eintreten, lässt sich aus der Menge des Aethers, dem spec. Gew. der Aetherfettlösung und unter Zugrundelegung eines constanten spec. Gew. des Fettes die procentische Menge Y des letzteren berechnen nach der Formel:

$$Y = \frac{X\ (S-0{,}7211)\ 0{,}93}{0{,}7211\ (0{,}93-S)\frac{v\,s}{100}},$$

worin X die nach der ersten Formel berechnete Menge des Aethers, S das spec. Gew. der Aetherfettlösung, v das angewendete Volum der Milch, s deren spec. Gew., sowie die Constanten 0,7211 und 0,93 die spec. Gew. des wasserhaltigen Aethers und des Butterfettes bei 17,5° C. bezeichnen. Da nun nach den obigen Darlegungen X eine Function von S und s ist, so lässt sich die letztere Formel auch schreiben:

$$Y = \frac{f\ (S,\ s)\ (S-0{,}7211)\ 0{,}93}{0{,}7211\ (0{,}93-S)\frac{v\,s}{100}},$$

woraus ersichtlich ist, dass der procentische Fettgehalt der Milch nur abhängig ist von dem spec. Gewicht der Milch und dem der Aetherfettlösung. Aus diesen beiden Formeln schliesst der Verf., dass die Innehaltung der von Soxhlet vorgeschriebenen Mengenverhältnisse keineswegs erforderlich ist. Das herechnete Resultat muss dasselbe sein, gleichgültig, ob man 200 oder 50 cc Milch anwendet, ob man sich mit der vorgeschriebenen Menge Aether begnügt oder das doppelte Quantum zufügt. Auf Grund dieser Betrachtungen hat Verf. eine Reihe von Versuchen angestellt und aus den erhaltenen Daten nach den obigen Formeln den Fettgehalt berechnet. Mit den Soxhlet'schen Zahlen verglichen, zeigte sich, dass die letzteren durchweg höher sind, und zwar um 0,1 bis 0,28 % (0,6 % Jersey). Einen bestimmten Grund für diese Abweichung kann Verf. z. Z. noch nicht angeben, doch vermuthet

1) Pharm. Centralh. 1894. 577. 2) Chem. Ztg. 1894. No. 22.

er, dass ein besonders leicht verseifbarer Antheil des Butterfettes durch die conc. Kalilauge zersetzt und die gebildete Seife, welche in Aether unlöslich ist, dem Nachweis entzogen wird. Möglich wäre vielleicht auch, dass das gewichtsanalytisch bestimmte Fett beim Erhitzen eine Gewichtszunahme erfährt, und demnach die nach dem aräometrischen Verfahren durch Rechnung erhaltenen Werthe der Wirklichkeit entsprechen.

Ueber die *Soxhlet'sche aräometrische Milchfettbestimmungsmethode* berichtet W. Mader[1]) im Anschluss an die Arbeit von Timpe. Mader bespricht u. A. die Gründe der von Timpe erhaltenen abweichenden Ergebnisse und weist darauf hin, dass der Lösungscoefficient für wasserhaltigen Aether in Wasser wohl keineswegs so ohne Weiteres auf Milch übertragen werden darf, und dass das mit 0,93 in die Formel eingesetzte spec. Gew. des Milchfettes unrichtig ist. Bei 17,5° C. ist dasselbe nach Fleischmann 0,924.

Mit *einigen der neueren Milchfettbestimmungsapparate* haben J. Sebelien und Kristoffer-Stören[2]) Versuche mit folgenden Ergebnissen angestellt:

1. Hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate sind die Apparate von Babcock-Ahlborn, Thörner und N. Gerber als gleichwerthig zu erachten; der Fehler — verglichen mit den gewichtsanalytischen Resultaten — ist gewöhnlich kleiner als 0,1—0,15 %; ausnahmsweise beträgt er 0,25—0,30 %. 2. In Bezug auf Einfachheit der Ausführung gebührt dem „Babcock-Ahlborn" die erste, dem „Thörner" die zweite und dem „Gerber" die dritte Stelle. Bei letzterem ist das Pipettiren unzweckmässig und das schnelle Abnutzen der Kautschukstopfen tadelnswerth. 3. Die Centrifugirung erfolgt ziemlich leicht bei „Babcock-Ahlborn", weniger leicht bei „Thörner", und sehr leicht bei „Gerber" (Kreiselcentrifuge). 4. Das Ablesen der Resultate gestaltet sich schwer bei „Babcock-A.", dagegen leicht bei den beiden anderen Apparaten. 5. Die Anschaffungskosten sind am geringsten für den Gerber'schen, hoch für den Babcock-Ahlborn'schen und am höchsten für den Thörner'schen Apparat.

Die drei Methoden können nur als Schnelluntersuchungsmethoden für die Praxis und für sonstige Zwecke, wo es auf absolut exacte Zahlen für die einzelnen Werthe nicht ankommt, benützt werden und bieten keinen Ersatz der exacten Gewichtsmethoden.

In einer kritischen Besprechung der obigen Arbeit von Sebelien und Stören, weist H. Schrott-Fiechtl[3]) auf allenfalsige Fehlerquellen und falsche Schlussfolgerungen hin und legt die Bedingungen für vergleichende Untersuchungen in folgenden Sätzen nieder:

1. Für derartige vergleichende Untersuchungen dürfen nur genau calibrirte Centrifugengläschen verwendet werden.

2. Alle jene Parallelbestimmungen, in denen eine Differenz von 0,1 % Fett und darüber vorkommt, sind aus den näher bezeichneten Gründen nicht für Schlussfolgerungen zu verwenden.

Falls Vergleiche zwischen der Gewichtsanalyse und den fraglichen Methoden angestellt werden, so ist

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I. 396. 2) Chem. Ztg. 1894. 93. 3) Milchztg. 1894. 49 u. 50.

a) die Vergleichbasis zu präcisiren, ob die in den Meiereien übliche Ausführung oder z. B. die Ekenberg'sche als Basis angenommen wird etc.;

b) dahin zu streben, dass der mittlere wahrscheinliche Fehler der Gewichtsanalysen bei unseren gebräuchlichsten Methoden neben den der Centrifugalverfahren im Interesse der Klarheit angeführt werde;

c) die Fehlerconstante der zu vergleichenden Methoden neben den der Centrifugalverfahren im Interesse der Klarheit anzuführen.

4. Wird die Wahrscheinlichkeit hervorgehoben, dass die nach den hier gemachten Erfahrungen bezeichneten „Handelsanalysen" in ihrer Ausführung zumeist ebenfalls keine grössere Genauigkeit beanspruchen könnten, als wie sie durch gewissenhafte Handhabung der Centrifugalmethoden unter der Voraussetzung einer genügenden Anzahl von Parallelbestimmungen durchschnittlich erreicht werden kann.

Nach Versuchen von J. Zehenter[1]) dürfte die Genauigkeit der *Milchbestimmungsmethoden von Babcock und von Gerber* so ziemlich auf gleicher Stufe stehen. Nimmt man 0,05 % als höchst gestatteten Fehler an, so entsprechen von den mit Vollmilch ausgeführten Versuchen nach Babcock 74 %, nach Gerber 63 % dieser Anforderung; 0,1 % als zulässige Grenze betrachtet, ergaben sich für den ersteren 91 %, für den letzteren 97 % brauchbare Bestimmungen.

Einige kleine *Verbesserungen am Thörner'schen Milchwerthmesser* hat W. Thörner[2]) angebracht. Zur genaueren Bestimmung des Fettgehaltes lässt Verf. zu seinem Apparat verbesserte „Milchwerthmesser-Röhrchen", sowohl für Mager- als für Vollmilch herstellen, die von ihm vor der Uebergabe in den Handel einer genauen Prüfung unterzogen werden. Die „Magermilchröhrchen" sind so eingerichtet, dass das Scalenrohr bis 3 % Fett reicht, und die einzelnen $^1/_{10}$ % Intervallen eine Grösse von mehr als 1 mm besitzen, also ein sehr leichtes Ablesen des Fettgehalts bis auf $^1/_2$zehntel % gestatten. Die neuen „Vollmilchröhrchen" besitzen ein Gesammtvolum von 6 cc und sind bis zu 5 % getheilt, so dass jetzt ein jedes $^1/_{10}$-Scalenintervall eine Grösse von mehr als 1 mm besitzt. Die Genauigkeit der Fettbestimmung mit diesen verbesserten Röhrchen giebt Thörner zu 0,02 % an.

Fr. Hugershoff[3]) (Leipzig) hat an der für das Milchuntersuchungsverfahren von Gerber nöthigen sogenannten *Kreiselcentrifuge* den bisher üblichen Aufzug mittels Darmseite durch eine neue patentirte Excelsionsvorrichtung (Excelsior-Centrifuge) ersetzt. Diese ermöglicht es, die Umdrehungsgeschwindigkeit der in Gang befindlichen Centrifuge zu steigern, ohne halten zu müssen. W. Thörner theilt mit, wie sich die Ausführung der acidbutyrometrischen Methode zur Untersuchung von Voll-, Mager-, Butter- und Käsemilch, von condensirter Milch, Rahm, Butter, Käse nunmehr gestaltet hat.

V. Vedrödi[4]) hebt die Vorzüge der *Milchfettbestimmung von Liebermann-Székely* (s. Jahresber. 1893) hervor und bemerkt u. A. dass bei der Untersuchung von Rahm letzterer vor der Probe-

1) Chem. Ztg. 1894, Rep. 18. 2) Molkereiztg. 1894. 3. 3) Pharm. Centralh. 1894. 577 (Abbildung). 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 93.

entnahme in einer Reibschale mit einem Pistill gut durchzurühren ist.

Bei Anwendung des *Werner Schmid'schen Verfahrens zur Milchfettbestimmung* ist es unbedingt nothwendig, sich zuvor von der völligen Abwesenheit von Salzsäure im gewogenen Butterfett zu überzeugen. In allen Fällen, in welchen R. Hefelmann[1]) ein zu hohes Resultat beobachtete, war Salzsäure in dem getrockneten Butterfett nachzuweisen.

Eine *neue Methode zur Bestimmung des Fettgehalts der Milch* von N. Nahm[2]) soll auch in der Hand des Ungeübten zuverlässige Resultate ergeben. Im Princip wird dieselbe folgendermaassen ausgeführt:

100 cc Milch werden mit 25 cc einer bestimmten Lösung (siehe unten) in einem Gefäss zum Sieden erhitzt und ca 25 Minuten darin erhalten, wobei man alle 5 Minuten gut durchschüttelt; hierauf wird die gebildete Ausscheidung in eine Messröhre gedrückt und nach dem Volumen der ersteren der Procentgehalt an Fett direct an einer Scala abgelesen. Die Lösung enthält: 4.5% Aetzkali, 56,00% Aethylalkohol, 15,50% Amylalkohol, 24,00% Ammoniak (30%). Die zur Ausführung verwendeten trichterförmigen Glasgefässe besitzen einen runden Gummiboden und nach oben eine enge, graduirte und durch einen Quetschhahn verschliessbare Glasröhre. Wird eine grössere Anzahl solcher Gefässe gleichzeitig beschickt und in ein dazu geeignetes Wasserbad gebracht, so kann man mehrere Bestimmungen schnell nebeneinander ausführen.

Die Methode, bezüglich deren Einzelheiten auf die Arbeit des Verfassers verwiesen werden muss, ist für sämmtliche Molkereiproducte (Voll-, Butter- und Magermilch, Käse und Butter) mit unbedeutenden Modificationen verwendbar.

Ein *neues Verfahren zur Bestimmung des Fettgehalts der Milch* von Frohwein[3]) beruht auf den verschiedenen Brechungsexponenten von Aether und Butterfett (1,35 und 1,46). Zur Ausführung derselben benützt Verf. das von Max Wolz in Bonn gefertigte Pulfrich'sche Refractometer und giebt dazu folgende Anleitung:

50 cc gut gemischter Milch werden nach Soxhlet's Vorschrift mit 15 cc wassergesättigtem Aether und 2,5 cc Kalilauge vom spec. Gew. 1,27 bei 17,5° geschüttelt und in einer vom Verf. erbauten Schleudertrommel, welche 12 Flaschen auf einmal fasst, ausgeschleudert. Die Trommel wird mit der Hand in Bewegung gesetzt. Nach Aufstellung des Apparates wird die Fettlösung in ein Cylinderchen gepumpt und mit der Beobachtung 2—5 Minuten zum Zwecke der Temperaturausgleichung gewartet. Dann erzeugt man die Natronflamme, liesst die Temperatur und darauf die Einstellung des Theilkreises ab, um daraus mit Hilfe zweier Tabellen den Fettgehalt der Milch zu finden.

In einer Stunde können 3—6 Fettbestimmungen ausgeführt werden. Die Kosten betragen den vierten Theil derjenigen für das Soxhlet'sche Verfahren. Die Vortheile der Refractometer-Methode hat Verf. übersichtlich zusammengestellt.

Eine *neue Methode der Milchfettbestimmung* von P. Fernandez-Krug und W. Hampe[4]) wird folgendermaassen ausgeführt:

In ein Nickelschälchen von 200 cc Inhalt bringt man etwa 7,5 g geschlämmten und ausgeglühten Kaolin (nicht Sand), sowie 5 cc Milch; nach-

1) Pharm. Centralh. 1894. 251. 2) Milchztg. 1894. 35. 3) Molkereiztg. 1894. 22. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. 683.

dem durch Mischen eine krümelige Masse entstanden ist, setzt man zur Bindung des Wassers 5 g wasserfreies Natriumsulfat hinzu und mischt gut durcheinander. Die auf diese Weise auf kaltem Wege eingetrocknete Masse bringt man mittels eines Spatels, eines polirten Nickeltrichters und eines Pinsels in ein Kölbchen von etwa 100 cc Inhalt; hierzu giebt man 25 cc Aether, verstöpselt das Kölbchen und schüttelt etwa 5 Minuten lang. Nachdem der Inhalt des Kölbchens durch Stehenlassen oder Abkühlen mit Wasser wieder Zimmertemperatur angenommen hat, werden von der Aetherfettlösung 5 cc mittels Pipette abgehoben. Damit keinerlei Schlammtheilchen in die Pipette gelangen, steckt man auf deren unteres Ende einen kleinen durchbohrten Kork, dessen andere Oeffnung mit etwas Watte verstopft ist. Die abgehobenen 5 cc Aetherfettlösung lässt man in ein kleines Kölbchen laufen, setzt dieses auf eine geheizte Metallplatte und entzündet die entweichenden Aetherdämpfe. In 5—10 Minuten ist der Aether verflüchtigt; um Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, giebt man in das Kölbchen ein Stückchen Platindraht, welches mit dem Kölbchen zusammen tarirt worden war. Die letzten Antheile des Aetherdampfes werden mittelst eines kleinen Gummiblasebalges entfernt. Das rückständige Butterfett wird gewogen; die Auswägung muss sich auf die Zehntelmilligramme erstrecken. Um das neue Verfahren auch dem Falle anzupassen, dass keine chemische Waage zur Verfügung steht, haben die Verfasser eine Wägevorrichtung ersonnen, welche es ermöglicht, den Prozentgehalt der Milch in Procenten unmittelbar abzulesen.

Die mitgetheilten Analysenergebnisse stimmen mit den durch Extraction mittels Aether im Soxhlet'schen Apparate erhaltenen entweder überein oder sind um 0,1—0,2 g Butterfett für den Liter Milch höher. Die Verfasser haben ihre Methode auch auf Buttermilch und saure Milch angewendet; zu dem Zwecke wurden diese auf 45° erwärmt, zur Abstumpfung der freien Säure auf den Liter mit 10 g Natriumbicarbonat versetzt, das Gemisch nach kräftigem Schütteln auf Zimmertemperatur abgekühlt und wie oben weiter verfahren.

E. Beckmann[1]) theilt folgende Methode zur *schnellen Bestimmung des Fettes in der Milch* mit. 25 cc Milch werden mit dem gleichen Volum Wasser, mit 2,5 cc officinellem Bleiessig und Natriumbicarbonat versetzt, der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, der Niederschlag in einen Glascylinder gebracht und mit Aether ausgeschüttelt. In dem Cylinder befinden sich zur besseren Vertheilung des Niederschlags Glasperlen. Ein aliquoter Theil des ätherischen Auszugs wird verdunstet, und das rückständige Fett gewogen. — Zur Milchcontrolle bezüglich der *Erkennung eines Wasserzusatzes* hat Verf. in der Bestimmung des Gefrierpunctes ein sehr brauchbares Mittel gefunden, welches indessen nur bei frischer Milch anwendbar ist. Der Gefrierpunct der Milch liegt constant bei 0,54—0,58°, im Mittel bei 0,554° und ist bis auf $^1/_{1000}$° genau leicht bestimmbar. Die Erniedrigung des Gefrierpunctes der Milch ändert sich proportional der Concentration, sinkt also z. B. durch Verdünnung mit dem gleichen Volum Wasser auf die Hälfte. Auch die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens ist als Mittel zur Milchcontrole anwendbar.

Zur *Abscheidung und Bestimmung des Milchfettes* für die

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg.. for. Chem. 1894. I. 421.

orientirende Untersuchung empfiehlt C. Boettinger[1]) folgendes verhältnissmässig genaue und schnell ausführbare Verfahren:

In einen sog. Butterprüfer, welcher eine Theilung von 0,2 cc besitzt, füllt man genau 6 cc der zu untersuchenden Milch ein, setzt 1,2 g ausgeglühte Kieselsäure hinzu, verschliesst die Mündung der Röhre mit dem Daumen und schüttelt darnach deren Inhalt 5 Minuten lang kräftig durch. Zwischen der zweiten und dritten Minute gerinnt die Milch; nach Ablauf der fünf Minuten ist dieselbe mit einer schaumigen Masse bedeckt. Unter vorsichtigem Drehen der Röhre wird nun mit kleiner Flamme so erhitzt, dass kein Stossen der Masse eintritt, bis sich das Butterfett als gelber durchscheinender Ring über der wässerigen Flüssigkeit abgeschieden hat. Die Zeitdauer des Erhitzens beträgt etwa eine Minute. Durch gelindes Klopfen auf die Röhrenwand befördert man die Ringbildung, dann kühlt man rasch ab und liest das Volumen der Fettschicht ab. Der untere Rand der Fettschicht tritt scharf über der weissen Flüssigkeit, welche den Raum von 6,2 cc einnimmt, hervor, weniger deutlich der obere, leicht etwas blasig bleibende Fettrand. Bei einiger Uebung lässt sich das Volumen des Butterfettes ziemlich genau bestimmen. Das abgeschiedene Fett wird von Aether leicht gelöst. Zur Gewichtsbestimmung bringt man 2 cc Aether in die Röhre, welche man in die linke Hand nimmt, deren Daumen und Zeigefinger zugleich ein kleines mit einem Filterchen beschicktes Trichterchen festhalten, dessen Ausguss auf eine gewogene Uhrschale mündet, rührt das Fett mit Hülfe einer 5 cc-Pipette mit dem Aether durch, zieht diesen ab und lässt ihn durch das Filterchen laufen. Nach dem Ablesen des ersten Extractes giebt man noch zwei Mal je 2 cc Aether in die Röhre nach, dann schüttelt man die Flüssigkeit noch mit 2 cc Aether einmal um und wäscht die Mündung des Trichterchens mit 2 Tropfen Aether ab. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen.

Ergebniss des zweiten Preisausschreibens des Deutschen milchwirthschaftlichen Vereins betr. Bestimmung des Fettgehalts der Milch. Von den zur Bewerbung gestellten Verfahren erfüllte keines die in dem Preisausschreiben gestellten Anforderungen, ohne Anwendung einer chemischen Waage eine ebenso genaue Bestimmung des procentischen Fettgehalts in Voll-, Mager- und Buttermilch wie durch Gewichtsanalyse zu ermitteln. Da es aber bei den gegenwärtigen Verhältnissen des practischen Betriebes der Milchwirthschaft nicht allein auf ein unbedingt genaues, sondern vorzugsweise auch ein leicht zu handhabendes und schnell ausführbares Fettbestimmungsverfahren ankommt, so wurden unter Würdigung dieses Umstandes die Apparate von Ahlborn, Gerber, Krugmann und Lindström als brauchbar erachtet[2]).

Apparat zur Bestimmung des Fettgehaltes von Flüssigkeiten, besonders des Rahmgehaltes der Milch. Patent No. 74849 von P. V. P. Borg in Kopenhagen.

Historische Uebersicht über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Fettgehalts der Milch; von J. Sebelien[3]).

Zur Milchanalyse giebt M. Gruber[4]) an, dass man bei der *Umrechnung des Stickstoffgehalts der Milch auf Eiweisskörper* mit 6,37 statt wie bisher üblich mit 6,5 zu multipliciren habe, da

---

1) Chem. Ztg. 1894, 85. 2) Milchztg. 1894, 46. 3) Chem. Ztg. 1894, 93. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 124.

ersterer Factor dem Stickstoffgehalte des Caseïns am besten entspricht. Meissl erklärt sich für die Zahl 6,5, wiewohl das Caseïn die Zahl 6,37 erfordern würde. In der Milch sind ausser Caseïn noch andere stickstoffhaltige Substanzen enthalten, und für diese zusammen ist durch die Erfahrung die Zahl 6,46 als die richtigste gefunden worden; diese hat man auf 6,5 abgerundet.

Ueber die *quantitative Bestimmung der Eiweiss- und Extractivstoffe in der Kuh- und Frauenmilch* hat Immanuel Munk[1]) umfassende Versuche angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten:

1. Aus den Eiweissfällungen der Kuh- und Frauenmilch lässt sich am schnellsten und schärfsten der Eiweissgehalt durch Bestimmung des von diesen Niederschlägen eingeschlossenen Stickstoffs nach Kjeldahl bestimmen. Beim Oxydiren von Niederschlag nebst (schwedischem) Filter kann der Stickstoffgehalt des letzteren ($^1/_2$ mg) berücksichtigt, er kann aber auch als minimal vernachlässigt werden. 2. Sowohl bei der Alkoholfällung zur Bestimmung der gesammten Eiweissstoffe als bei der Methode von Hoppe-Seyler zur gesonderten Ermittelung des Caseïn- und Albumingehaltes der Milch bleiben selbst bei sorgsamster Ausführung $^1/_{30}$ bezw. $^1/_{17}$—$^1/_{15}$ der Eiweissstoffe der Kuhmilch in Lösung. 3. Nur die Fällung mittels Tannins in der Kälte nach Sebelien, sowie die von Munk modificirte Fällung mittels (aufgeschlemmten) Kupferoxydhydrates in der Siedehitze schlägt sowohl in der Kuhmilch als in der Frauenmilch alle Eiweissstoffe nieder; dabei hat die Kupfermethode vor dem Tanninverfahren den Vorzug der sehr viel schnelleren Ausführbarkeit. 4. An Extractiv-Stickstoff enthalten 100 Th. frische Kuhmilch 22—34 mg, 100 Th. Frauenmilch nur 14—26 mg N. Dabei entfallen von dem Gesammt-Stickstoff der Kuhmilch reichlich $^{15}/_{16}$ auf Eiweiss-Stickstoff und nur knapp $^1/_{16}$ auf Extractiv-Stickstoff, von dem Gesammt-Stickstoff der Frauenmilch $^{10}/_{11}$ auf Eiweiss-Stickstoff und $^1/_{11}$ auf Extractiv-Stickstoff. 5. Aus dem nach Kjeldahl festgestellten Werthe für den Gesammt-Stickstoff der frischen Milch lässt sich mit für die meisten Fälle ausreichender Genauigkeit der Eiweiss-Stickstoff berechnen, indem man den Gesammt-Stickstoff der Kuhmilch mit 0,94, den der Frauenmilch mit 0,91 multiplicirt. 6. Die aus der Menschenmilch gefällten Eiweissstoffe (Casein + Albumin + Globulin) enthalten, aschefrei berechnet, 15,76% N, daher sich durch Multiplication des für den Eiweiss-Stickstoff gefundenen Werthes mit 6,34 der Eiweissgehalt ergiebt. Der entsprechende Factor für Kuhmilch ist nach Sebelien 6,37.

Die Ritthausen'sche Methode zur Fällung der gesammten Eiweissstoffe der Milch mittels Kupferoxydhydrats wird in der von Munk ausgearbeiteten Modification wie folgt ausgeführt:

10 cc Frauen- oder Kuhmilch werden in einem 250 cc fassenden Becherglase mit Wasser auf 100 cc verdünnt (bei Frauenmilch genügt schon Verdünnung auf 60 cc), erhitzt, zuerst 1—2 cc Alaunlösung, dann, wenn die Flüssigkeit eben ins Sieden geräth, 2 bezw. 5 cc von dem aufgeschwemmten Kupferoxydhydratbrei hinzugefügt und einige Minuten im Sieden erhalten. Der zumeist feinflockige Niederschlag, welcher sich, sobald die Mischung vom Feuer genommen wird, schnell absetzt, wird noch warm abfiltrirt, auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und sammt Filter noch feucht nach Kjeldahl bestimmt. (Gewöhnlich ist die Kuhmilch so schwach alkalisch oder gar amphoter, dass in 10facher Verdünnung alkalische Reaktion kaum noch nachzuweisen ist und in Folge dessen auch die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Ist aus-

1) Virchow's Arch. 1893, 134. Bd.

nahmsweise die alkalische Reaction der Milch etwas stärker, so ist sie vor dem Erhitzen und Kupferzusatz möglichst zu neutralisiren.)

Die *Bestimmung des Milchzuckers in der Milch* muss sowohl durch die Reductionsmethode als auch durch Polarisation geschehen, um durch den Vergleich der Resultate etwaige Verfälschung mit Saccharose oder Glykose nachweisen zu können. Die Resultate der beiden Methoden sind in Uebereinstimmung, wenn Eiweissstoffe und Fett mit Kupfersulfat-Kalilauge nach Ritthausen beseitigt sind, doch erschwert die hierzu nothwendige starke Verdünnung der Milch die Polarisationsbestimmung. Nach G. Deniges[1]) erzielt man mit Quecksilberacetat ein vollständig eiweissfreies Filtrat, ebenso durch Zusatz von 5%iger Natriummetaphosphatlösung zur Milch. Man verfährt in der Weise, dass man 10 cc Milch mit 2,5 cc Metaphosphatlösung mischt, 0,3 cc Essigsäure (oder 0,5 cc Salzsäure) hinzufügt und auf 50 cc auffüllt. Das Filtrat wird zur Reductions- und Polarisationsbestimmung verwendet. Salzsäure anstatt Essigsäure ist bei Milch von Frauen, Pferden, Eseln anzuwenden.

Das Durchschnittsergebniss von 100 *Analysen menschlicher Milch aus allen Monaten des Stillens* hat E. Pfeiffer[2]) wie folgt gefunden: 11,778 Trockensubstanz, 1,944 Eiweisskörper, 3,107 Fett, 6,303 Zucker und 0,192 % Salze.

Ueber *abnorme Zusammensetzung einer Frauenmilch* berichtet A. Stift[3]). Die betr. Milchprobe war neutral, zeigte spec. Gewicht 1,0224 bei 17,5° C., Gesammt-Stickstoffsubstanz 1,25 %, Fett (nach Soxhlet gewichtsanalytisch bestimmt) 8,03 %, Milchzucker 6,59 %, Salze 0,25 %. Caseïn und Albumin konnten wegen Mangel an Untersuchungsmaterial nicht bestimmt werden.

Ueber den *Keimgehalt der Milch gesunder Wöchnerinnen;* von A. Palleske[4]). In der Milch auch völlig gesunder Frauen finden sich häufig, vielleicht in der Hälfte aller Fälle, Mikroorganismen vor; dieselben gehören zu den Coccen und zwar — nach den Untersuchungen des Verfassers — lediglich zu der Unterart des Staphylococcus pyogenes albus. Sicher können ziemlich zahlreiche Staphylococcen in der Milch der Brustdrüse vorkommen, ohne dass Erscheinungen von Mastitis oder Allgemeinerkrankungen hervortreten.

Ueber *bakteriologische Untersuchungen von Frauenmilch* berichtete auch F. Honigmann[5]).

Ueber die *Fette der Frauenmilch* hat W. G. Ruppel[6]) Untersuchungen angestellt. Abgesehen von der Ameisensäure, deren Anwesenheit nur durch ihre reducirende Wirkung festgestellt werden konnte, sind Buttersäure, Capronsäure, Caprin-

1) Journal de pharm. d'Anvers 1893, 128—135, 163—168.
2) Chem. Ztg. 1894, 80. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for Chem. 1894. I. 173. 4) Virchow's Archiv CXXX. 185. 5) Zeitschr. f. Hyg. u. Inf. 1893, 207; Apoth. Ztg. 1894, 86. 6) Zeitschr. f. Biol. XXXI, 1.

säure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure als Glyceride vorhanden. Die Fette der Frauenmilch sind verhältnissmässig arm an flüchtigen Säuren. Die nicht flüchtigen Säuren bestehen beinahe zur Hälfte aus Oelsäure, während in den nicht flüchtigen festen Säuren Myristinsäure und Palmitinsäure gegenüber der Stearinsäure vorherrschen.

Eine noch eingehendere *chemische Untersuchung des Fettes der Frauenmilch* hat F. Laves[1]) ausgeführt. An flüchtigen Fettsäuren wurden gefunden 1,48 (bei Kuhbutter etwa 10 %) vom mittleren Molekulargewicht 140. Unter den flüchtigen Säuren liessen sich nachweisen: Spuren von Buttersäure, ferner Capronsäure, Caprylsäure und viel Caprinsäure. Die Menge der wasserlöslichen Säuren betrug 1,9 %, die der ungesättigten Säuren (Oelsäure) 49,4 % (Kuhbutter 31,75—47,85 %). Dass neben Oelsäure noch andere ungesättigte Fettsäuren vorhanden sind, ist unwahrscheinlich. Ob die unlöslichen Fettsäuren neben Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure Fettsäuren von niedrigerem Molekulargewicht enthalten, konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden; vor allem kommt die von Heinz im Butterfett nachgewiesene Myristinsäure in Frage. Der Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäuren lag zwischen 37 und 39° C. (bei Kuhbutter 41—44°). — Die Methode von Reichert-Meissl-Wollny ergab für 5 g Fett die Zahl 2,5 (bei Kuhbutter 27—28); diejenige von Köttstorffer 213 (bei Kuhbutter ca. 238); diejenige von Hehner 93,2 % unlöslicher Fettsäuren (bei Kuhbutter ca. 87,5 %); diejenige von Hübl 44,5 Jodzahl (bei Kuhbutter 36). — Das Fett der Frauenmilch (wenigstens das durch Aetherextraction gewonnene) unterscheidet sich von der Kuhbutter durch den sehr geringen Gehalt an flüchtigen und an wasserlöslichen Säuren und durch den hohen Gehalt an Oelsäure.

Wroblewski[2]) hat eine Methode gefunden, nach welcher das *Frauencaseïn* in unverändertem Zustande als schneeweisses pulverförmiges Präparat dargestellt werden kann. Die Zusammensetzung des Frauencaseïns (52,24 % C, 7,325 % H, 14,97 % N, 0,679 % P, 1,117 % S, 23,66 % O) wurde von derjenigen des Kuhcaseïns verschieden gefunden. Bei der peptischen Verdauung spaltet das Frauencaseïn kein Paranucleïn ab, wie es das Kuhcaseïn thut. Es bestehen noch weitere Unterschiede zwischen Frauen- und Kuhcaseïn, und die beiden sind demnach chemisch verschiedene Körper. — In der Mutterlauge der Essigsäurefällung des Frauencaseïns wurde ausserdem ein neuer Eiweisskörper von der Zusammensetzung C 44,94, H 7,29, N 15,03, P 0,77, S 4,79 % gefunden.

Das mit dem 1. Juni 1894 in Kraft getretene *Gesetz betr. Verkehr mit Kuhmilch in der Stadt Hamburg und in den Vororten derselben,* bestimmt u. A.:

1) Pharm. Ztg. 1894, 544.
2) Tagbl. d. Naturf.-Vers. 1894, 373.

Die frische Kuhmilch darf nur als Vollmilch oder Halbmilch oder Magermilch in den Handel gebracht werden. Vollmilch ist die Kuhmilch, welcher nichts zugesetzt und nichts genommen worden ist und die einen Fettgehalt von mindestens 2,7 % und ein spec. Gewicht von 1,029 bei + 15° C. hat. Halbmilch ist die Kuhmilch, deren Fettgehalt durch theilweise Abrahmung oder durch Vermischung mit abgerahmter Milch verringert worden ist. Ihr Fettgehalt soll mindestens 1,8 % und ihr spec. Gew. mindestens 1,029 bei + 15° C. betragen. Magermilch ist die Kuhmilch, welche fast völlig, wie namentlich durch maschinelle Kraft entfettet ist. Ihr Fettgehalt soll mindestens 0,15 % und das spec. Gew. mindestens 1,030 betragen[1]).

Die *sanitätspolizeiliche Controle der Milchproduction;* Bericht von Ostertag[2]) auf dem VIII. intern. Congress für Hygiene und Demographie.

Superarbitrium der königl. wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen betreffend das Abkochen von Magermilch und Buttermilch aus Molkereien[3]).

Untersuchungen über die Unreinheiten und den Bakteriengehalt der Milch in Christiania; von M. L. Schmelck[4]).

Milchergiebigkeit und Fettgehalt der Milch von Kühen der schwarzgefleckten Freiburger Rindviehrasse; von E. de Vevey[5]).

Ergebnisse der Controle des Betriebes der Versuchsmolkerei Kleinhof-Tapiau während der Zeit vom 1. October 1887 bis 30. September 1894; von Hittcher[6]).

Die *Milch einiger Petersburger Heilanstalten;* von G. J. Cholow[7]).

Sibirische Milchwirthschaft; von J. Betz[8]).

Die *XIX. Ausstellung des britischen milchwirthschaftlichen Vereins in London*[9]).

Die *Ueberwachung des Milchverkehrs in Dänemark;* von Fries[10]).

Milchwirthschaftliches in Russland; von Rosanow[11]).

Resultate der Milchuntersuchung in der Molkerei zu Arnheim in Holland. (Vom Mai 1893 bis April 1894.) Im Jahresmittel 11,9 % Trockensubstanz, 3 % Fett; spec. Gew. 1,0323[12]).

Zum *Fettgehalt der Schweizer Milch.* Im Jahresdurchschnitt (1893) schwankte der in der Molkereischule Sornthal gefundene Fettgehalt zwischen 3,2–3,93 %[13]).

Ueber *einen Milchfehler und seine Ursache* berichtete W. Thörner[14]). Durch bakteriologische Untersuchungen gelang es dem Verf., als Ursache einer verdorbenen, mit einem fauligen Geruch behafteten Milch einen Schimmelpilz zu erkennen, dessen Eigenschaften vom Verf. näher beschrieben werden.

Ein Aufsatz von Schrott-Fiechtl[15]) giebt einen Ueberblick über die bis jetzt erreichten Kenntnisse über *Milchfehler* und deren Besprechung in der Literatur sowie in den milchwirthschaftlichen Lehrbüchern.

Ueber eine *schleimige Gährung der Milch* berichtete G. Leichmann[16]). Derselbe isolirte aus einer bei 50° fadenziehend gewordenen Milch unter Anderem einen Bacillus, der die Fähigkeit besass, in Reincultur sterilisirte Milch schleimig zu machen. Der Bacillus liess sich mit keinem der bekannten Organismen schleimiger Gährungen identificiren. Der Bacillus bildet aus dem Zucker Milchsäure, Gummi und kleine Mengen Aethylalkohol.

Ueber die *Beziehungen der Phosphate und des Caseïns zur Milchsäuregährung;* von H. Timpe[17]).

---

1) Milchztg. 1894, 20. 2) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1894, Dec. 3) Viertelj. f. ger. Med. 1894. VIII. 125. 4) Milchztg. 1894, 30; Rev. intern. Fals. 1894. 185; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 225. 5) Molkereizeitg. 1894, 41. 6) Milchzeitg. 1894, 42. 7) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 229. 629. 8) Molkereizg. 1894, 46. 9) Milchzeitung 1894, 43 u. 44. 10) Molkereizeitg. 1893, 2; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 25. 11) Milchztg. 1894, 30. 12) Ebenda 28. 13) Ebenda. 14) Chem. Ztg. 1894, 33. 15) Milchztg. 1894, 38. 39. 40. 16) Landwirthsch. Versuchsst. XLIII. V. 17) Ebenda 223.

Eine Arbeit von M. Lang und E. v. Freudenreich[1]) enthält in ihrem einleitenden Theil eine kurze Betrachtung der bisherigen Kenntnisse und Untersuchungen über *Oidium lactis*, erwähnt sodann die verschiedenen Ansichten über die Stellung dieses Pilzes im System der Pilze und beschreibt schliesslich dessen culturellen Merkmale auf Grund neuerer Beobachtungen. Die Verfasser schliessen aus ihren Untersuchungen, dass Oidium lactis ausser seinem Gährungsvermögen auch in hervorragendem Maasse die Eigenschaft besitzt, eiweissartige Stoffe zu zersetzen. Die Werthe für die peptonartigen Körper und die Eiweisszersetzungsproducte nehmen mit dem Alter der Culturen dermaassen zu, dass bei einer noch längeren Zeitdauer (5½ Monate) man auf eine Umwandlung der gesammten Caseïnmenge schliessen kann.

In *seifiger Milch* fanden H. Weigmann und G. Zirn[2]) mehrere Bakterienarten, deren eine speciell als der Erreger der abnormen Erscheinungen betrachtet werden kann, und den Verff. daher als „Bacillus der seifigen Milch“ bezeichnen.

Ueber die *chemischen Wirkungen einer neuen Bakterienart in der Milch;* von A. Bernstein[3]). Die betr. Bakterienart hat die Eigenschaft, sterilisirte Milch durchsichtig, aromatisch riechend und leicht verdaulich zu machen, beruhend auf der Peptonisirung des Caseïns.

Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Milchbakteriologie und Milchhygiene; von H. Weigmann[4]).

Some of the *chemical and bacteriological characteristics of milk;* von T. M. Rotsch[5]).

Sopra una *nuova classe di bacteri coagulanti de latte;* von C. Gorini[6]).

Mikroorganismen in Milch und Milchproducten [7]).

Ueber den *Keimgehalt der Dorpater Marktmilch nebst einigen bakteriologischen Untersuchungen von Frauenmilch;* von H. Knochenstierna[8]).

Ueber *Concentrirung der Diphtherieantitoxine aus der Milch immunisirter Thiere;* von A. Wassermann[9]).

Eine *vermuthlich durch inficirte Milch verursachte Diphtherie-Epidemie* [10]).

Ueber das *Verhalten von Cholerabacillen in Milch und Molkereiproducten;* von H. Weigmann und G. Zirn[11]).

Die *Coagulation der Milch durch Cholerabakterien;* von J. de Han und A. C. Huysse[12]).

Ueber die *Beziehungen zwischen Kuhmilch und dem Cholerabacillus;* von W. Hesse[13]).

Milch, die Quelle einer Typhusepidemie; von P. Schmidt[14]).

Beiträge zur Concentrirung der gegen Wundstarrkrampf schützenden Substanz aus der Milch; von L. Brieger und Georg Cohn[15]).

Zur *Untersuchung der Milch auf Tuberkelbacillen unter Verwendung der Centrifuge* giebt W. Thörner[16]) eine Anleitung.

Ueber die *Einwirkung hoher Temperaturen auf Tuberkelbacillen in der Milch perlsüchtiger Kühe* hat Forster[17]) Versuche angestellt. Die Tuberkelbacillen werden darnach getödtet bei einer Einwirkung von 55° C. in 4 Stun-

---

1) Landw. Jahrb. d. Schweiz VII, 231—237. 2) Centralbl. für Bakt. etc. 1894, XV, 13. 14; Apoth. Ztg. 1894, 332. 3) Chem. Ztg. 1894, 71. 4) Forschber. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem. I, 243 u. 533. 5) Transact. of the assoc. of Amer. physic. 1894, 185. 6) Giorn. d. r. soc. ital. d'igiene 1894, Nr. 4, p. 221—223. 7) Deutsche thierärztl. Wochenschr. 1893, 377. 385; Centralbl. f. Bakt. Parasitenk. 1894, XV, 29. 8) Inaug.-Diss. Dorpat 1893; Centralbl. f. Bakt. Parasit. 1894, XV, 313. 9) Zeitschr. f. Hyg. u. Inf. 1894, 18, 235. 10) Corr. Bl. d. ärztl. Kr.-Bez. Ver. i. Königr. Sachsen 1893, Bd. LV, 175; Centralbl. f. Bakt. u. Paras. 1894, XV, 97. 11) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 1894, XV, 286. 12) Ebenda 268. 13) Bakteriol. Centralbl. XV, 22. 14) Inaug.-Dissert. Halle 1893; Centralbl. f. Bakt. Paras. 1894, XV, 63. 15) Chem. Ztg. 1894, Rep. 21. 16) Pharm. Centralh. 1894, 577. 17) Hyg. Rundschau 1893, No. 15.

den, 60° in 1 Stunde, 65° in 15 Minuten, 70° in 10 Min., 80° in 5 Min., 90° in 2 Min., 95° in 1 Minute. Die hieraus sich ergebenden Gesichtspuncte sind namentlich beim „Pasteurisiren" der Milch verwerthbar.

Siegen[1]) hält es für nothwendig, auch *Ziegen durch Tuberkulin zu prüfen*, bevor ihre Milch an Kinder und Kranke verabreicht wird. S. fand 10 Ziegen tuberkulos.

Zur *Agalactie bei Ziegen;* von E. Hess und A. Guillepeau[2]). Durch diese Krankheit wird die Milch zum Gerinnen gebracht, wobei sie einen scharfen salzigen Geschmack annimmt. F. Schaffer veröffentlicht mehrere Analysen derartiger Milch.

Beitrag zur Kenntniss der Streptococcen der gelben Galt; von Adametz[3]).

Eine von Neumann[4]) vorgenommene chemische Untersuchung *sterilisirter Milchproben* ergab die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff, welcher sich in Mengen von 3—6 mg (auf 300 g Inhalt) vorfand. Der Inhalt der Milchbüchsen erwies sich mit drei Ausnahmen als steril.

Experimentaluntersuchungen über den Gasgehalt der Milch und einige Producte derselben (Vollmilch, Serum, Magermilch, sterilisirte Milch) hat W. Thörner[5]) angestellt. Um den durch grossen Gasverlust entstehenden Kochgeschmack der in offenen Gefässen sterilisirten Milch zu vermeiden, erscheint es nothwendig, entweder die Milch von Anfang an in geschlossenen Flaschen zu erhitzen, oder will man während des Erhitzens die entstehenden minimalen Spuren von Schwefelwasserstoff entweichen lassen, die hierbei gleichzeitig verloren gehenden Gase durch ein späteres Einpressen von steriler Kohlensäure oder eines sterilen Gasgemisches von viel Kohlensäure mit wenig atmosphärischer Luft wieder zu ersetzen.

Ueber *Milchsterilisation und über die Fettausscheidung aus sterilisirter Milch;* von H. Beckurts[6]). Derselbe giebt eine eingehende Schilderung der Milchsterilisirung nach dem Verfahren von Flaack und veröffentlicht Analysen der hiernach sterilisirten Milch. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass durch das bei diesem Verfahren zunächst stattfindende Centrifugiren sehr geringe physikalische und chemische Veränderungen vor sich gehen. Das specifische Gewicht nimmt etwas ab, ebenso der Trockenrückstand und der Fettgehalt. Sehr begreiflich ist die Abnahme der Mikroorganismen, welche um ca. 1/3 der Gesammtmenge verringert werden. Die Hauptveränderung in der Zusammensetzung der Milch nach dem Sterilisiren nach Flaack besteht darin, dass das Albumin vollständig verschwunden und in Pepton verwandelt ist. Ebenso sind die lebenden Keime von Mikroorganismen nicht mehr nachzuweisen, sie sind abgetötet. In einer weiteren Tabelle sind die Resultate der chemischen Untersuchungen zusammengestellt. Dieselben stellen Durchschnittszahlen aus monatlich 30 bis 40 Untersuchungen dar. Das spec. Gew. betrug 1892 durchschnittlich 1,0308, 1893 durchschnittlich 1,0307, der Fettgehalt

1) Molkereizeitg. 1894, 1. 2) Landw. Jahrb. d. Schweiz 1893. 3) Milchzeitg. 1894, 45. 4) Molkereizeitg. 1894, 50. 5) Chem. Ztg. 1894. 94. 6) Apoth. Ztg. 1894. 659.

1892 durchschnittlich 3,37, 1893 im Durchschnitt 3,4 %. Als Gesammtergebniss der Untersuchungen wurde festgestellt, dass bei einer unter gewissen Vorsichtsmaassregeln sterilisirten Milch nur sehr geringe Mengen Fett aus der Emulsion bei längerer Aufbewahrung ausgeschieden werden, dass also durch diese Maassregeln, welche als Geheimniss der Technik betrachtet werden, der Fehler, welcher darin besteht, dass ein immer grösser werdender Theil der Rahmkügelchen in grössere Fetttropfen übergeht, sich so herabdrücken lässt, dass er nicht mehr in Betracht kommt.

Die *Aufgaben und Leistungen der Milchsterilisirung gegenüber den Darmkrankheiten der Säuglinge;* von Flügge[1]).

Neue Vorrichtungen zum Sterilisiren von Milch; von A. Stutzer[2]). Die empfohlenen Verbesserungen beziehen sich auf 3 Puncte: 1. Das Sterilisiren mit dem Soxhlet'schen Apparat erfolgt nicht wie bisher im siedenden Wasser, sondern im strömenden Dampf, um die äusseren unsauberen Kalkinkrustationen der Flaschen zu vermeiden. 2. Eine wesentliche Verbesserung besteht in dem zwar im Princip beibehaltenen Luftdruckverschluss der Flaschen, der aber aus einer mit einem Ventil versehenen Gummikappe besteht, wodurch bei jeder Flasche, auch bei solchen ohne abgeschliffene Ränder, ein sicheres Functioniren ermöglicht wird. 3. Neben dem fabrikmässigen Grossbetrieb mittels Dampfkessel wird dem Bedürfniss entsprechend ein Dampfschrank zur Aufnahme von 250—300 Kindermilchflaschen vorgeschlagen, wodurch das Verfahren verbilligt und eventuell auch von den Milchproducenten selbst ausgeführt werden könnte.

Apparate zur Herstellung von Dauermilch (sog. sterilisirter Milch): Abänderung des Soxhlet'schen Apparats von Raab; Stommel's Sanitäts-Saugflasche, Lüders'sche Flaschen[3]).

Milch-Sterilisirapparat von E. A. R. Schulz, Neu-Gruna b. Dresden. D. R.-P. 73011.

Apparat zur Ausführung des durch das Patent 68458 geschützten Verfahrens, *frische Milch während des Versandes gegen das Gerinnen zu schützen.* D. R.-P. 72596 für A. Bernstein, Hamburg.

Einrichtung zum Sterilisiren von Milch und anderen Flüssigkeiten in den Versandtgefässen. D. R.-P. 71052 für E. v. Skotnicki & Co. Spandau.

Verfahren zum Sterilisiren und Eindampfen von Milch; von T. Fjelstrup in Kopenhagen. No. 77545.

Vorrichtung zum Verschliessen und Oeffnen von Gefässen innerhalb von Sterilisir- und Pasteurisir-Apparaten; von Popp u. Beck in Frankfurt a. M. No. 77157.

Aus Glas und Gummi bestehender Verschluss für Milchsterilisirungsflaschen; von E. Middendorf (Hannover). Gebr. M. No. 29513.

Apparat zum Sterilisiren und Pasteurisiren von Milch und anderen Flüssigkeiten; von D'Autussac de Pravieux. No. 238654.

„*Sterilicon*", *Milchsterilisirungs-Apparat* von Flaack[4])-Braunschweig.

Sterilisirungs-Apparat von Kühn-Paris[5]).

Sterilisir-Apparat System Thiel-Lübeck[6]).

Der *Thermophor* von v. Szerawinski[7]) ist ein Apparat, der unter Anderem für das Warmhalten sterilisirter Milch während der Nacht Verwendung finden soll.

Theod. Timpe[8]) in Magdeburg hat für *Milchsterilisirungszwecke* eine *pneumatische Flasche* mit Porzellanverschluss construirt.

---

1) Zeitschr. f. Hyg. u. Infectionskrankh. 1894, 17, 238. 2) Berl. Molkereiztg. 1894, 27 u. 28. 3) Pharm. Centralh. 1894, 539; Apoth. Ztg. 1894, 935. 4) Milchztg. 1894, 52. 5) Chem. Ztg. 1894. 99. 6) Berl. Molkereiztg. 1894, 48. 7) Deutsch. med. Wochenschr. durch Pharm. Centralh. 1894 559. 8) Pharm. Ztg. 1894. 613.

Sterilisation oder Pasteurisation? Ein Beitrag zur Sterilisationsfrage der Milch[1]).

Der *Kleemann'sche Pasteurisirapparat*[2]).

Pasteurisirapparat. D. R.-P. 72267 für Gebr. Dietsche, Waldshut.

Zur *Conservirung der Milch durch Sauerstoff und Druck* empfiehlt M. A. Villon[3]) die Anwendung von comprimirtem Sauerstoff rein oder mit comprimirter Kohlensäure gemischt.

Vorrichtung zum Aufbewahren von Milch und Rahm; von Fr. Casse[4]).

Zur *Nothwendigkeit guter Abkühlung der erhitzten Milch;* von J. van Hest[5]).

Ueber *Gärtner's Fettmilch*, ein neues Mittel zur künstlichen Säuglingsernährung, hat Escherich[6]) Mittheilungen gemacht.

Ueber *Kuhmilch als Säuglingsnahrung;* von O. Heubner[7]).

Ueber den gleichen Gegenstand berichtete auch Biedert[8]) auf dem VIII. intern. Congress für Hygiene und Demographie. Die wichtigste Aufgabe der Milchcontrole wäre, dafür zu sorgen, dass keine Milch auf den Markt kommt, die nach zwei Stunden in einem Litercylinder einen Schmutzabsatz erkennen lässt und keine, die bis zum Verkauf 28 ° C. misst.

Ueber die *Anwendung des Caseïns zu Ernährungszwecken* berichtet E. Salkowski[9]).

Salzartige Verbindungen des Caseïns als Ersatz für Peptone; von Röhmann[10]).

Die *vegetabilische* oder *Pflanzenmilch von Lahmann* ist ein Präparat, welches aus Mandeln, Nüssen etc. gewonnen wird, von hellbrauner Farbe ist, die Consistenz des Liebig'schen Fleischextractes und nach Stutzer die Zusammensetzung: Wasser 20,92 — Pflanzeneiweiss 12,00 — Fett 34,72 — Zucker 31,00 und Salze 1,64 besitzt. Mit 10 Vol. Wasser verdünnt enthält die Pflanzenmilch im Vergleich zur Frauenmilch 50 % an Eiweiss, Zucker und Salzen, also die gleiche Menge an diesen Stoffen, aber 92 % an Fett. Dieser hohe Fettgehalt macht die Pflanzenmilch als Fettcorrectionsmittel werthvoll. — Um auch den Unterschied im Salzgehalte von Frauen- und Kuhmilch, welcher, wie Hornef[11]) nachweist, von hervorragender Bedeutung ist, auszugleichen, sind der Pflanzenmilch Salze zugesetzt, welche in einem teigigen, schwarzbraunen Extract von Vegetabilien (grünen Gemüsen etc.) bestehen, der Pflanzenmilch die hellbräunliche Färbung ertheilen und sie haltbar und leicht löslich machen.

Gasirte Milch ist ebenso wie Kumys oder Kefir, welche sie ersetzt, ein russisches Product. Pasternatzki[12]) hat aus verzinntem Kupfer einen Apparat hergestellt, in welchem zwei Wedro frisch gemolkene Milch bei einer Temperatur von 8—12° R. durch Sättigen mit 2,5—6,5 Volumen Kohlensäure unter einem Druck von 2 Atm. und bei gänzlicher Beseitigung der atm. Luft gasirt werden, ohne, wie es die kohlensauren Wasser verlangen, eines mechanischen Mischens für die Kohlensäure zu bedürfen. Die gasirte Milch giebt für die Mikroorganismen keinen günstigen Nährboden ab. Die bei 2—4° unter Verschluss aufbewahrte gasirte Milch hält sich 10—12 Tage unverändert.

---

1) Jahrb. f. Kinderheilk. 1894, Bd. XXXVII, 249—272. Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. XV. 449. 2) Milchztg. 1894, 16. 3) Répert. de Pharm. 1894, 386; Pharm. Centralh. 1894, 708. 4) Milchztg. 1894, 21. 5) Milchztg. 1894, 49. 6) Tagbl. d. Naturf.-Vers. 1894, 413, 414; Pharm. Centralh. 1894, 618. 7) Berl. Klin. Wochenschr. 1894 Nr. 37 u. 38. Wien. Med. Bl. 1894 No. 42. 8) Wien. Med. Bl. 1894, No. 36. 9) Berl. Klin. Wochenschr. 1894, No. 47; Apoth. Ztg. 1894. 984; Pharm. Centralh. 1894, 747. 10) Pharm. Centralh. 1894, 636. 11) Fortschr. d. Krankenpfl.; Apoth. Ztg. 1894, 9. 12) Milchztg. 1894, 30.

Darstellung von Kefyr nach einer von H. Eberhardt[1]) mitgetheilten Vorschrift. Zu einem Liter gekochter und wieder abgekühlter Vollmilch setzt man 20—25 g frische Buttermilch, fügt 10—12,5 g Milchzucker hinzu und lässt diese Mischung in gut verkorkter Flasche bei 15—20° C. 24 Stunden stehen; alle 1½ bis 2 Stunden ist umzuschütteln. Die Flaschen sind liegend aufzubewahren; die Haltbarkeit beträgt 6—8 Tage.

L. Carcano[2]) giebt folgende, als sehr practisch bezeichnete *Darstellung von Kumys* aus Kuhmilch und Bierhefe. Traubenzucker 14,6 g, Wasser 116,9 g, Kuhmilch 58,0 g, Bierhefe 1,2 g. Der Traubenzucker wird im Wasser gelöst, die Hefe mit der Milch zerrieben. Beide Flüssigkeiten werden in eine Liter-Flasche gegeben, die alsdann mit frischer Kuhmilch fast vollständig gefüllt, mit einem Korkstopfen gut verschlossen und mit einem Metalldraht überbunden wird. Man hält die Flasche bei einer Temperatur von etwa 10° C. und bewegt sie 2—3 mal am Tage, bis der Kumys fertig ist.

Zur *Kumysfrage im Süden Russlands;* von M. B. Schär[3]).

Milchsalz der Milchsalzfabrik Treuen i. S. besteht nach Uhl[4]) aus Borax mit Spuren Kochsalz und ist natürlich für den angepriesenen Gebrauch unzulässig.

Milchlin, welches in kleinen Mengen dem übrigen Futter beigemengt, den Milchertrag erheblich steigern soll, besteht nach Emmerling[5]) aus: Feuchtigkeit 9,95, Calciumphosphat 55,43, Calciumsulfat 2,02, Calciumcarbonat 1,52, Natriumchlorid 2,63, Rohrzucker 17,71, stickstoffhaltige Substanz (als Proteïn berechnet) 1,28, Aetherextract 0,18, Rest = gebund. Wasser, Eisenoxyd, unbest. org. Subst. u. s. w. 9,28.

Durch *Abscheidung des Caseïns der Milch* auf Thonseparatoren erhielt J. Lehmann[6]) dasselbe in dem Zustande mit Salzen verbunden, wie es in der Milch wirklich vorhanden ist, und zwar fand Lehmann, dass das Caseïn in der Milch als Doppelverbindung als Caseïnkalium mit phosphorsaurem Kalk als colloïdaler Körper auftritt. Das mittels Thonseparator gewonnene Kuhcaseïn enthält 6,47 Asche, der Hauptsache nach phosphorsaurer Kalk, 50,86 Kohlenstoff, 6,72 Wasserstoff, 14,63 Stickstoff, 0,81 Phosphor und 0,72 % Schwefel. — Als mittlere Zusammensetzung der Kuh- bezw. Frauenmilch fand Lehmann Caseïn 3,0 bezw. 1,2, Albumin 0,3 bezw. 0,5, Fett 3,5 bezw. 3,8, Zucker 4,5 bezw. 6,0, Asche 0,7 bezw. 0,2, Wasser 88 bezw. 88,5. Die mit Säuren abgeschiedene Caseïnfällung enthält bei Frauenmilch 3 Th. Fett auf 1 Th. Caseïn, bei Kuhmilch nur 1,16 Th. Fett auf 1 Th. Caseïn. Wird nun zur Kuhmilch soviel Fett zugesetzt, dass das Caseïn- und

1) Pharm. Centralh. 1894, 620. 2) Boll. Chim. Farm. 1891, 11. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 795. 4) Berl. Molkereiztg. 1894. 30. 5) Milchztg. 1894. 47. 6) Pflüger's Arch. Bd. 56, 558; Apoth. Ztg. 1894; 972; Pharm. Centralh. 1894, 534; Deutsch. med. Wochenschr. 1894. No 44.

Fettverhältniss das gleiche ist wie in der Frauenmilch, so scheidet sich auch in der Kuhmilch das Caseïn als feines Gerinnsel ab; die gleiche Eigenschaft kann der Kuhmilch durch Zusatz von Hühnereiweiss gegeben werden. Um die Kuhmilch der Frauenmilch möglichst ähnlich zu machen, räth W. Hempel [1]), die erstere soweit mit Wasser zu verdünnen, bis der Caseïngehalt derselben dem der Frauenmilch gleichkommt, also mit $1^1/_2$ Vol. Wasser, und hierauf derselben soviel Rahm (von ermitteltem Fettgehalt), Milchzucker und Hühnereiweiss zuzusetzen, bis das Gemisch der Frauenmilch entsprechende Mengen von Fett, Milchzucher und Albumin enthält.

Käse.

Zur *Fettbestimmung im Käse* hat St. Bondzynski [2]) das zur Fettbestimmung der Milch von W. Schmid empfohlene Verfahren und den dazu gehörigen Apparat brauchbar gefunden. Man verfährt wie folgt:

Aus einem geeigneten, nicht allzuweiten Wägegläschen wird eine abgewogene Menge der fein zerriebenen Käsesubstanz direct in die Röhre gebracht und mit 20 cc einer etwa 19%ig. Salzsäure (spec. Gew. 1,1) versetzt. Beim vorsichtigen Erwärmen auf einem Drahtnetz löst sich der Käse in Salzsäure auf, wobei sich das Fett in geschmolzenem Zustande an der Oberfläche ansammelt. Die Röhre wird abgekühlt und etwa 30 cc Aether zugesetzt. Die Auflösung des Fettes in Aether erfolgt sehr glatt und erfordert nicht einmal ein tüchtiges Schütteln — welches bei der Analyse der Milch vorgeschrieben ist, — weil das Fett nicht emulgirt ist, sondern geschmolzen oben aufschwimmt. Nachdem die Auflösung erfolgt ist, wird der Inhalt der Röhre in der Wärme (40°) stehen gelassen, wobei sich Salzsäure- und Aetherfettschicht scharf von einander trennen. Die Anwendung des Centrifugirens befördert die Trennung bedeutend, ist aber leicht zu entbehren. Das Volum der Aetherfettlösung wird abgelesen, 20 cc davon werden abpipettirt und in ein tarirtes Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, die Fettmenge ermittelt und auf die ganze Aetherfettschicht zurückgerechnet.

Zur *Ermittelung des Reifegrades der Käse* wird nach C. v. Muzaközy [3]) zunächst in einer bekannten Menge des entfetteten, erst über Schwefelsäure, schliesslich bei 100° getrockneten Käses Milchzucker und Asche bestimmt. 1 g des Käses behandelt man sodann auf einem Filter von bekanntem Gewicht nach und nach mit 150 cc 0,5 %iger Essigsäure, welche man nur 2—3 Minuten einwirken und dann durch einen am Trichterhals angebrachten Hahn abfliessen lässt. Der Filterrückstand wird nach dem Trocknen gewogen und zur Bestimmung der Mineralbestandtheile verascht. Aus den erhaltenen Zahlen lassen sich die löslichen Eiweisskörper berechnen. Nach diesen Methoden werden auch die im Käse vorhandenen Ammoniumsalze und Amidokörper als Eiweiss berechnet, indes ist der Fehler geringer als bei der bisherigen Caseïnbestimmung aus dem gefundenen Stickstoff. Bei 10 Analysen verschiedener Käse beobachtete Verf., dass das Caseïn zu den löslichen

---

1) Pflüger's Arch. Bd. 56, 558; Apoth. Ztg. 1894, 972; Pharm. Centralh. 1894, 534; Deutsch. med. Wochenschr. 1894, Nr. 44. 2) Ztschr. analyt. Chem. 1894, 186. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 266.

Eiweisskörpern im Verhältniss von 1 : 0,1 bis 1 : 0,79 schwanke. — Zur Fettbestimmung wurde das Soxhlet'sche Verfahren benutzt, wobei 25 g des fein zerriebenen Käses, 160 cc Wasser, 25 cc der Soxhlet'schen Kalilauge und 60 cc des wasserhaltigen Aethers angewendet wurden. Die Ausführung geschieht in derselben Weise wie bei der Milchprüfung und die erhaltenen Resultate zeigten gute Uebereinstimmung mit den durch Extraction ermittelten. Die Bestimmung der Säuren im Käse durch Titration hält Verf. für unzweckmässig, da der Käse nur im frischen Zustande sauer reagirt, schliesslich aber durch Bildung von Amidokörpern alkalische Reaction besitzt; dagegen ist die Ermittlung der flüchtigen Säure durch Destillation des mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Käses im Wasserdampfstrom empfehlenswerth. Auch aus der Menge der vorhandenen flüchtigen Säuren wäre der Reifegrad eines Käses zu schätzen.

Die *Ursache des „Bitterwerdens" des Käses* ist nach E. v. Freudenreich[1]) eine Bakterienart, für welche derselbe den Namen Micrococcus casei amari vorschlägt.

Ueber eine *neue Methode, das Grünwerden des Parmesan-Käses bezw. der Lodisaner Käse zu verhindern*, berichtet G. Sartori[2]). Derselbe empfiehlt die Anwendung von verzinnten kupfernen oder eisernen Gefässen. Das Grünwerden dieses Käses zeigt sich besonders dann, wenn die kupfernen Gefässe täglich mit Sand gereinigt werden, wodurch der Einwirkung der Milch eine grössere Oberfläche zugänglich wird und bas. Kupfercarbonat entsteht.

Blauer Käse. Dieser in Holland häufig vorkommende, durch blaue Puncte charakterisirte Käsefehler kann nach eingehenden Untersuchungen von Th. J. Klarverweiden[3]) durch den Eisengehalt des Käses veranlasst werden.

Ueber eine *Vergiftung durch sog. Schmierkäse*, wie er in Unterfranken hergestellt wird, berichtet Pflüger[4]). Derselbe führt die Giftigkeit der Käse auf den Fäulnissprocess zurück, den der Käse beim „Ersticken" durchmacht.

Eine in der Präparandenanstalt zu Oranienburg beobachtete *Käsevergiftung* mit ruhrartigen Erscheinungen wurde auf den Genuss von frischem Käse zurückgeführt, da diejenigen Zöglinge, welche von dem Käse nichts genossen hatten, von der Krankheit verschont blieben[5]).

Ueber die *Darstellung eines neuen Ptomaïns aus verdorbenem Käse* berichtete Ch. Lepierre[6]). Verf. unterwarf einen Schafkäse, nach dessem Genusse schwere Verdauungsstörungen beobachtet waren, einer Untersuchung. Die gewöhnliche Analyse liess keine anormale Zusammensetzung erkennen, auch gelang es nicht, Mineralgifte oder Alkaloïde nachzuweisen; dagegen wurden bei der Untersuchung auf Ptomaïne einige Decigramme einer gut krystallisirenden Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{24}N_2O_4$ isolirt. Dieselbe ist geruchlos, bitter, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die Salze derselben werden durch Natriumphosphormolybdat in saurer Lösung, durch Pikrinsäure, sowie durch Jod-Jodkalium gefällt, nicht aber durch Tannin.

Die *niederrheinischen Käse*[7]).

Die *Ursache der Gläslerbildung beim Emmenthalerkäse*; von E. Wüthrich[8]).

---

1) Bern. Bl. f. Landw. 1894, 22 u. 23. 2) Milchztg. 1894, 23. 44. 3) ebenda 29. 4) Berl. Molkereiztg. 1894, 34; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 264. 5) Berl. Molkereiztg. 1894, 9. 6) Compt. rend. 1894, 476; Referat in Apoth. Ztg. 1894, 574. 7) Berl. Molkereiztg. 1894, 30. 8) ebenda 35.

Ueber einen *Milchzucker vergährenden und Käseblähungen hervorrufenden neuen Hefepilz;* von N. Bochicchio[1]).

Die *Bedeutung der Bakteriologie für die Käsebereitung;* von Fr. J. Herz[2]).

Ueber das *Verhalten der Cholerabakterien im Käse;* von H. Weigmann und G. Zirn[3]).

Butter.

Hypothesen über die Farbe der Butter; von Luigi Carcano[4]). Die Gelbfärbung der Butter ist darnach auf das Chlorophyll des Futters zurückzuführen.

Die *Zusammensetzung und die Beschaffenheit der aus den grossen und den kleinen Fettkügelchen der Kuhmilch gewonnenen Butter;* von E. Klusemann[5]).

Ueber die *Aenderung in der Zusammensetzung der Butter durch lange Aufbewahrung* berichten A. H. Allen und C. G. Moor[6]). Zwei Sorten Butter, die 1888 analysirt worden waren, waren gut verschlossen in verzinnten Büchsen fünf Jahre aufbewahrt und 1893 von neuem untersucht worden. Eine Sorte hatte sich nur wenig geändert. Eine andere, von welcher drei Büchsen aufbewahrt worden waren, hatte sich in allen drei Fällen stark, aber in verschiedenem Maasse, zersetzt. Die Reichert-Wollny'sche Zahl war von 22,39—22,63 im Jahre 1888 auf 12,02—14,43 herabgegangen. Merkwürdiger Weise entsprach dem nicht die Veränderung der löslichen und unlöslichen Fettsäuren; erstere betrugen 1888 4,37—4,50 %, 1893 3,82—5,80 %; letztere 1888 90,24—90,62 %, 1893 90,00—90,73 %. Die Jodabsorption war 1888 nicht bestimmt worden, sie betrug 1893 25,08—30,01 %.

Butter, welche aus mit Salzsäure angesäuertem Rahm nach patentirtem Verfahren (C. Fr. Müller in Königsfeld bei Nordenham) gewonnen wurde, war nach Untersuchungen von H. J. Tiemann[7]) hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, d. i. Körnigkeit und Consistenz normal, ihr Wassergehalt schwankte zwischen 12,18—13,76 %. War die Ansäuerung des Rahms eine geringe, so wurde eine Butter erhalten, welche im Geschmack ziemlich gut bis gut war und an Süssrahmbutter erinnerte. Beim Uebersäuern des Rahms machte sich ein unangenehmer Geruch bemerkbar, welcher die Qualität des Productes bedeutend beeinträchtigte. Dieser Geruch rührt zweifellos von der Einwirkung der Säure auf das Caseïn her. Der beabsichtigte Zweck der Rahmsäuerung, d. i. ein „Wecken des Butter-Aromas" findet nicht statt.

Von Paul Juretschke[8]) mit Cocoskuchen, Rapskuchen und

---

1) Centralbl. f. Bakt. und Parasitenk. 1894, XV, 546. 2) Mitth. d. Milchw. Ver. i. Allgäu V, 5. 3) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 1894, XV, 286. 4) Bollettino Chim. Farm. 1894, 21; Apoth. Ztg. 1894, 943. 5) Inaug.-Diss. Leipzig 1893, Chem. Centralbl. 1894, I, 646. 6) Chem. Centralbl. 1894, II, 121. 7) Milchztg. 1894, 701. 8) Inaug.-Diss. Leipzig 1893; Chem. Centralbl. 1894, I, 562.

Erdnussmehl angestellte Versuche ergaben, dass ein wesentlicher *Einfluss dieser drei Oelkuchensorten auf die Beschaffenheit des Butterfettes nicht nachzuweisen sei.*

Entwurf für den Codex alimentarius austriacus: Butter, Kuhbutter und Butterschmalz; von M. Mansfeld[1]).

Um das zeitraubende *Abwägen der Butter zu umgehen,* hat W. Thörner[2]) kleine, oben und unten offene Glascylinder construirt, welche mit zwei kleinen Glasscheiben bedeckt, genau 10 cc fassen. Mit diesen Cylinderchen wird eine entsprechende Menge der Butter einfach abgestochen, das Cylinderchen auf die eine Glasplatte gesetzt und mit der Glasplatte die überschüssige Butter abgepresst. Das 10 cc Butter oder Margarin enthaltende Cylinderchen wird abgewischt, direct in das schon im Wasserbade befindliche Centrifugirröhrchen gebracht; nach kaum einer Minute ist die Butter vollständig geschmolzen.

Zur *Erleichterung des Abwägens der Milchproducte* wie Rahm, Butter, Käse ist eine Waage construirt worden, über deren Anwendung W. Thörner[3]) berichtet.

Bezüglich der *Untersuchung von Butter* wurden in der Jahresversammlung des Vereins schweiz. analyt. Chemiker[4]) folgende Anhaltspuncte besprochen: Bestimmung des spec. Gewichtes bei 100° nach Ambühl; ferner die Ranzidität der Butter, und zwar soll als ranzig jede Butter bezeichnet werden, welche ranzig riecht und schmeckt und deren Untersuchung mehr als 10 Ranziditätsgrade giebt. Die Untersuchungen über die untere Grenze der Reichert-Meissl'schen Zahl für reine Butter sollen fortgesetzt, insbesondere Erfahrungen über die Wasserdampfdestillation gesammelt werden. Einstweilen will Ambühl die Zahl 26 als untere Grenze festhalten.

Das neue Lebensmittelgesetz des Cantons Basel-Stadt setzt den *Fettgehalt von süsser Butter* auf 82 % fest, der gleiche Fettgehalt wird für Buttersurrogate gefordert[5]).

Der „Internationale Congress für angewandte Chemie zu Brüssel und Antwerpen" hat auf Grund des Referates von J. Wanters[6]) folgende Beschlüsse betr. Methoden zur *Erkennung der Reinheit der Butter* gefasst:

Die Bestimmung von Wasser, Salz, Caseïn und Lactose geschieht wie gewöhnlich. Die Fettkörper bestimmt man wie folgt: 1. Prüfung der Art und Weise, wie sich die Butter bei langsamem Schmelzen verhält. 2. Prüfung der Butter durch das Refractometer, Oleorefractometer oder Butyrorefractometer. 4. Mikroskopische Prüfung des Productes des geschmolzenen Fettstoffes und des in Aether und Alkalien unlöslichen Rückstandes. 5. Bestimmung der festen unlöslichen Fettsäuren durch die ursprüngliche Methode (Hehner-Angeli). 6. Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren nach Reichert-Meissl. 7. Bestimmung des Verseifungs-Aequivalentes nach Köttstorfer. 8. Bestimmung der Jodzahl nach Hübl.

---

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. und Waarenk. 1894, 111; Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 304. 2) Pharm. Centralh. 1894, 576. 3) ebenda 579. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. 362. 5) ebenda 302. 6) Chem. Ztg. 1894, 1322.

C. Violette[1]) benutzt das bei 100° bestimmte spec. Gew. zur Feststellung der *Reinheit von Butterfett.* Das Gewicht von 1 cc Butter bei 100° im Vacuum schwankte im Allgemeinen zwischen 0,86320 bis 1,86425, dasselbe Gewicht für Margarin zwischen 0,85766 bis 0,85865. Diese Bestimmungen geschahen mit einem äusserst empfindlichen Densimeter.

Zur *Bestimmung des Schmelzpunctes von Butter* theilt Ad. Mayer[2]) einige Beobachtungen mit. Beim Schmelzen von Butter sind in engen Röhren (7 mm) die Schmelzpuncte niedriger und die Erstarrungspuncte höher als in weiten (16 mm) Röhren. Bei langsamer Erwärmung, 1° in 5 Minuten, werden niedrigere Schmelzpuncte erhalten als bei schneller Erwärmung. Vor jeder Schmelzpunctbestimmung muss die Erstarrung eine vollständige sein, weshalb Butter 10° unter dem Erstarrungspunct abgekühlt werden muss.

Als *höchstzulässigen Wassergehalt der Butter* erklärt H. Droop-Richmond[3]) 16 % Wasser. — Die gleiche Zahl fand W. Hofmeister[4]) als Mittel von 39 Butterproben. — Auch du Roi[5]) schlägt als Normalgrenze für den Wassergehalt 16 % vor. Versuche ergaben, dass die Technik es in der Hand hat, selbst unter ungünstigen Verhältnissen einen Wassergehalt von 15 % nicht zu überschreiten.

Weitere Mittheilungen liegen vor über den *Wassergehalt schlesischer Butter*[6]) sowie *hannoverscher Butter*[7]).

O. Henzold[8]) berichtete über den *Wassergehalt schleswig-holstein'scher Butter* und R. Eichloff[9]) über denjenigen *ostpreussischer Butter.*

Zur *Verwendung der Centrifuge bei Bestimmung des Wassergehaltes in Butter und anderen Fetten* hat W. Thörner[10]) eine Anleitung gegeben.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Butter, Margarin etc. ist auch die *Gerber'sche Acid-Butyrometrie* ausgearbeitet worden; es findet dazu ein besonders geformtes Röhrchen, der „Butterwasserprüfer" oder „Hydrometer für Butter" Anwendung. Auch hierüber berichtet W. Thörner[11]).

E. Zenoni[12]) weist nach, dass die *Jodzahl bei verschiedenen italienischen Buttersorten sehr verschieden ausfallen kann* und dass es daher nicht möglich ist, auf die Ermittelung dieser Zahl ein Verfahren zur Unterscheidung von Naturbutter und verfälschter Butter zu gründen.

Die *Nutzanwendung der Butter-Schmelzprobe* gestaltet sich nach Edgar Reich[13]) etwa wie folgt:

---

1) Compt. rend. 1893. Durch Chem. Centralbl. 1894. I. 179.
2) Journ. Amer. Soc. 15; durch Chem. Centralbl. 1894. 1. 284.
3) Analyst durch Chem. Centralbl. 1894. I. 357. 4) Milchztg. 1894, 53.
5) ebenda 116. 6) ebenda 1894, 561. 7) ebenda 575. 8) ebenda 642 u. 684. 9) ebenda 733. 10) Pharm. Centralh. 1894, 577.
11) ebenda 579. 12) Staz. sperim. agr. ital. 26, 121—130.
13) Milchztg. 1893, No. 48; durch Pharm.-Ztg. 1894, 64.

1. Schmilzt eine Butter absolut durchsichtig klar ab, so ist fast mit Sicherheit anzunehmen, dass reine Naturbutter vorliegt.

2. Schmilzt eine Butter nur leicht trübe ab, so ist gleichfalls reine Naturbutter anzunehmen; in den seltenen Fällen, wo die chemische Analyse ein anderes Resultat zeitigen wird, kann es sich nur um eine mässige Beimischung von Margarin handeln.

3. Schmilzt eine Butter stärker trübe ab, so sind drei Eventualitäten zu berücksichtigen:

a) ist die scheinbare Farbe normal oder besonders dunkelgelb und der Geruch der von reiner frischer Butter, so kann der seltene Fall vorliegen, dass die Butter wirklich rein ist;

b) ist die scheinbare Farbe normal und der Geruch der von alter ranziger Butter, so kann immerhin reine Naturbutter vorliegen, aber natürlich von älterer Provenienz; es kann aber auch eine Beimengung von Margarin vorhanden sein, da der ranzige Geruch den charakteristischen des Margarins eventuell verdecken würde.

c) ist die scheinbare Farbe lichtgelb und der Geruch verdächtig, so ist die Mischbutter als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

4. Schmilzt eine Butter vollkommen undurchsichtig ab, so ist auf Margarin oder eine Mischung von Butter mit mehr als 50 % Margarin zu schliessen, je nachdem Geruch und Farbe das eine oder das andere mehr wahrscheinlich machen. Entscheidend bleibt aber auch in diesem wie in allen anderen Fällen die chemische Analyse.

Zu beachten ist, dass die Schmelzprobe keineswegs eine für sich anzustellende Prüfung ist, sondern zu den Vorbereitungen für die Säurezahlbestimmung gehört. Jedenfalls wird man niemals auf Grund der Schmelzprobe eine verdächtige Butter als gefälscht hinstellen können. Reich kann sich daher der Meinung Derjenigen nicht anschliessen, welche deshalb, weil auch reine Naturbutter stärker trübe abschmelzen kann, die ganze Schmelzprobe für werthlos halten, vielmehr ist er der Ansicht, dass eine sachgemässe Nutzanwendung dieser Schmelzprobe in dem bescheidenen Umfange, wie er nach dem Gesagten auch nur zugestanden werden kann, bei Ausführung von Butteruntersuchungen namentlich hinsichtlich der öffentlichen Marktcontrole recht gute Dienste leisten kann.

Zur schnellen *Prüfung der Butter auf Butterfettgehalt* ist nach R. Hefelmann[1]) das Werner Schmid'sche Verfahren der Milchfettbestimmung sehr geeignet.

Man bringe in eine graduirte, unten kugelförmig erweiterte Röhre von 18 mm lichter Weite, deren Theilung oberhalb der Kugel beginnt und bis 100 cc reicht, 2—2,5 g Butter in einem kurzen, 1 cm lichtweiten Glas- oder Metallröhrchen, setze 10 cc Salzsäure (spec. Gew. 1,10) hinzu, erwärme bis zur völligen Lösung des Caseïns über einem Drahtnetz, lasse die Röhre bis auf 30° erkalten, füge so viel lauwarmes Wasser zu, dass die Fettschicht in den graduirten Theil der Röhre steigt, setze darauf 30 cc Aether hinzu und fülle nach dem Erkalten mit Aether bis zur Marke 100 auf. Nach dem Schütteln bei aufgesetztem Korkstopfen trennt sich die Aetherfettlösung scharf von der sauren wässerigen Schicht ab. Nach vollständiger Klärung der Aetherlösung liest man deren Volum ab, pipettirt 25 cc in ein Kölbchen ab, verdampft den Aether im Wasserbad oder auf dem Trockenschrank und trocknet den Rückstand bei 100—110° bis zur Gewichtsconstanz. Das rückständige Butterfett gebe keine Chlorreaction.

1) Pharm. Centralh. 1894, 251.

Auf die nämliche Weise lässt sich auch in Fleischwaaren (Fleisch, Wurst, Speck), in Käse, in Eigelb etc. der Fettgehalt ohne vorherige Trocknung bezw. Vortrocknung schnell bestimmen.

Der *Trübungspunct bei der Valenta'schen Essigsäureprobe* hat Wm. Chattaway, T. H. Pearmain und C. G. Moor[1]) bei der *Untersuchung von Butterfett und Oelen* vorzügliche Dienste geleistet, wenn folgende Puncte berücksichtigt wurden: 1. Concentration des Eisessigs, 2. Gegenwart von Wasser, 3. Temperatur, auf welche das Fett vorher erhitzt wurde, 4. Verfahren des Rührens und Beachtung des Trübungspunctes. Die Verf. verwendeten Eisessig mit 99,5%iger Essigsäure, filtrirten die geschmolzenen Fette durch ein absolut trockenes, dichtes Filter, erhitzten die Fette niemals vorher über 100° und rührten das Gemisch gleicher Volumina Fett und Eisessig mit dem Thermometer im Probirglase so lange um, bis alles Fett gelöst war, entfernten darauf den Brenner und notirten den Trübungspunct. Ausführung: In ein dickwandiges, 4 Zoll langes und 1/2 Zoll weites Probirrohr wägt man 2,75 g Fett ein und lässt 3,0 cc Eisessig zu. Alsdann verschliesst man das Rohr durch einen wohleingeschliffenen Glasstopfen und setzt dasselbe in ein Becherglas mit warmem Wasser ein, das so weit erwärmt wird, bis die Mischung ganz klar ist. Alsdann entfernt man den Brenner, setzt das Thermometer mittels Kautschukringes in das Rohr ein und notirt den Trübungspunct. Der grösste Fehler beträgt 0,25°. Als Trübungspunct wurde gefunden bei Butterfett min. 29, max. 39, Margarin min. 94, max. 97, Olivenöl 85—91, Mandelöl 82—87, Baumwollsamenöl 71—89, Deutsches Rüböl 83, Rüböl 63—78, Pfirsichkernöl 82, Erdnussöl 72—73,5, Leinsaatöl 46—52, Japan. Fischöl 47,5, Fischöl 19, Heringsöl 90, Nigeröl 68,5, Sonnenblumenöl 59—62,5, Schmalzöl 75—76, Jamba > 100, Rindsstearin > 100, Schmalzstearin > 100° C.

Valenta schreibt eine Essigsäure von 1,0562 vor, welche einem Essigsäuregehalt von 99,7% entspricht. Ein Unterschied von 0,2% im Essigsäuregehalt giebt schon einen um 5° abweichenden Trübungspunct. E. W. T. Jones[2]) empfiehlt die stärkste Essigsäure zu verwenden und gleiche Volumina Eisessig und Fett anzuwenden. Zum Abmessen dienen Pipetten von 30 cc Inhalt bei 15,5°. Oele und Fette werden bei 50° abgemessen. Nach diesem Verfahren gab ein typisches Butterfett 50,0° Trübungspunct. Naturbutterfett zeigt 40—70°, in der Regel 52—65°, Margarin 95—106°, in der Regel 100—102°. Eine Mischung von 80% Butterfett von 40° Trübungspunct und 20% Margarin von 95° Trübungspunct ergab 52° statt berechnet 51° Trübungspunct. — Rüböl ergab 101°, Sesamöl 77°, Leinsaatöl 53—57°, Schmalzöl 96°, Cottonöl 76°, Olivenöl 89°, Erdnussöl 61—88°. Aus allen Versuchen geht hervor, dass das

---

1) Analyst. 19, 147. 2) Analyst. 19. 147—59, durch Chem. Ctrbl. 1894, II. 457.

Verfahren nur unter Vergleichung mit einem typischen Fett und unter Innehaltung genau bestimmter Bedingungen entscheidende Resultate ergiebt.

Bei seinen kritischen Untersuchungen über die verschiedenen in Vorschlag gebrachten *Modificationen der Reichert-Meissl'-schen Butterprüfung* gelangte C. Bünte[1]) zu einem eigenen Abänderungsverfahren, welches nach seiner Angabe sehr brauchbare und übereinstimmende Resultate liefert. Man stellt den Erlenmeyer'schen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt mit dem abgewogenen Butterfette, ca. 5 g, in einen Trockenschrank, bis beides auf 100° erwärmt ist, fügt dann 10 cc Schwefelsäure von spec. Gewichte 1,835 hinzu. Während dieser Zeit neigt man den Kolben hin und her und schwenkt bis zur Lösung des Fettes um, stellt denselben sodann 10 Minuten lang auf ein Wasserbad von 30—32°, fügt unter stark kreisender Bewegung des Kolbens 150 cc Wasser hinzu, versetzt mit Permaganatlösung unter Umschwenken, bis die Rothfärbung einige Augenblicke anhält, und verfährt weiter, wie bei der alten Reichert-Meissl'schen Methode. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass die Concentration der Schwefelsäure 1,8355 mindestens innerhalb der drei ersten Decimalstellen streng einzuhalten ist. Ebenso ist auf Innehaltung der Temperatur und der Kolbengrösse zu achten.

Bekanntlich schwanken die Ergebnisse der *Butteruntersuchung nach Reichert-Meissl*, falls nicht stets gleich lange destillirt wird; die Temperatur der destillirenden Dämpfe steigt während der Destillation von 98° bis etwas über 100°, was schon früher Veranlassung gab, die Destillation mittels eingeleiteten Wasserdampfes vorzuschlagen. Die bei der Destillation nach bekannter Vorschrift im Kölbchen noch zurückbleibenden flüchtigen Fettsäuren entsprechen, wie von Fr. Seiler und R. Heuss[2]) durch fortgeführte Destillation ermittelt wurde, zuweilen 3—7 cc $^1/_{10}$-Natronlauge. Die Verf. destilliren im Wasserdampfstrom 400 bis 500 cc bis zu völliger neutraler Reaction des Destillates (2 cc des letzten Destillates werden mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 1 Tropfen $^1/_{10}$-Natronlauge versetzt; bleibt die Flüssigkeit roth, so ist die Destillation beendet). Nach dieser Methode werden sämmtliche flüchtige Säuren überdestillirt und das Ergebniss ist für dieselbe Butter immer dasselbe. Die so erhaltenen (modificirten) Reichert-Meissl'schen Zahlen bewegten sich für Schweizer-Butter von 30,20—38,00, im Durchschnitt 33,81. Für den Wassergehalt wurde ein Spielraum zwischen 11,24 und 15,64 gefunden, für den Fettgehalt zwischen 82,93 und 88,25 %. Der Aschengehalt schwankte zwischen 0,061 und 0,167 %.

Ueber die *Veränderungen im Gehalte an flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden des Butterfettes* hat E. v. Raumer[3]) Unter-

1) Chem. Ztg. 1894, 204. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, 285, 297; Apoth. Ztg. 1894, 746. 3) Forschungsber., Lebensm., Hyg., for. Chem. I. 22.

suchungen angestellt. Eine im Juli 1888 untersuchte Probe Butterfett zeigte die Reichert-Meissl'sche Zahl 26,8 und 26,9. Die Probe wurde in einem Becherglase mit Filtrierpapier eingebunden, an einem dunklen Orte aufbewahrt und zeigte am 4. October 1889 die Reichert-Meissl'sche Zahl 28,5 und 28,9, am 7. Februar 1890 31,6 und 31,9, am 15. Januar 1891 30,0 und 30,2, am 25. Januar 1892 30,3 und 30,1. Die Menge des Fettes war zu gering, um das zunehmende Ranzigwerden desselben bei jeder Untersuchung feststellen zu können: bei der im Jahre 1892 stattgehabten Titration der freien Fettsäure wurden 2,1 cc Normalkali, auf 100 g Fett berechnet, verbraucht, somit eine hochgradige Ranzidität des Butterfettes festgestellt. Nach dem Ausfall dieser Versuche konnte aber von einem Abnehmen des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren durch das Ranzigwerden keine Rede sein.

Ueber *einige aus ranziger Butter cultivirte Mikroorganismen;* von V. von Klecki[1]).

Zur *Bestimmung der flüchtigen und unlöslichen Fettsäuren im Butterfett* lieferte W. H. Beal[2]) einen Beitrag. Zur Trennung der flüchtigen Säuren aus der beim Verseifen mit Kali in wässerigem Alkohol erhaltenen Seife empfiehlt Verf., wie übrigens schon von anderer Seite angegeben wurde, die Zersetzung der Seife durch Ortophosphorsäure, indem die flüchtige Säure zugleich durch einen durchgeleiteten Wasserdampfstrom abgetrieben werden soll. Aus dem Rückstand der unlöslichen Säuren wird durch Schütteln mit heissem Wasser, das nach dem Erkalten abfiltrirt wird, die Phosphorsäure entfernt und nach dem Aufnehmen in heissem, starkem Alkohol die Fettsäure bei 100° getrocknet und gewogen.

L. Cantoni und L. Carcano[3]) haben in mehreren *italienischen Buttersorten den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren* fortlaufend von Woche zu Woche ein ganzes Jahr hindurch bestimmt, um die Schwankungen in Folge der verschiedenen Verhältnisse kennen zu lernen. Als Maximum und Minimum ergaben sich bei reinen Buttersorten:

Maximum	30,40	30,60	30,47
Minimum	27,06	27,22	28,16.

Wie wichtig die Heranziehung der mikroskopischen Untersuchung von Butterschmalz ist, welches Veränderungen in der Farbe zeigt oder ranzig geworden ist, geht aus folgendem von E. Späth[4]) mitgetheilten Falle hervor. Ein grünlich aussehendes Schmalz erweckte wegen dieser Färbung anfänglich den Verdacht, durch längeres Stehen in einem kupfernen Gefäss Kupfer aufgenommen und dadurch die grüne Farbe erhalten zu haben. Bei der Filtration des Schmalzes blieb jedoch auf dem Filter ein grünlich gefärbter, ziemlich starker Rückstand zurück, welcher aus einem reich ver-

1) Centralbl. f. Bakt. u. Paras.; durch Chem. Centralbl. 1894. II. 165.
2) Journ. Amer. Soc. 1894, 673; Chem. Ztg. 1894, 283.
3) Staz. sperim. agr. ital. 26, 131—137; Chem. Centralbl. 1894, I. 978.
4) Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bezieh. z. Hyg. etc. 1893, 23.

zweigten Pilzgewebe, mit zahlreichen Conidienträgern aus dem gewöhnlichen Schimmelpilze, Penicillium glaucum, bestand.

Das von Brullé [1]) angegebene *Verfahren zum Nachweis von Margarin in Butter* beruht auf den verschiedenen Graden der Härte, welche mit Salpetersäure oxydirte Natur- und Kunstbutter zeigen, und wird wie folgt ausgeführt:

Man erhitzt in einer Schale mit flachem Boden von 7 cm Durchmesser 5 cc zuvor geschmolzenes und filtrirtes Butterfett auf einem Oelbade von 148°, giebt, wenn die Temperatur 130° erreicht ist, eine Fingerspitze gepulverten Bimsteins und 8 Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu, mischt und erhitzt etwa 12 Minuten, worauf man bei 21° erkalten lässt. Nach Verlauf einer Stunde prüft man mittels des Oleogrammeters. Letzteres besteht aus einer verticalen, oben mit einem grossen Teller versehenen Stange, welche in einem an einem Stativ befestigten Ringe gleitet. Das Ende der Stange wird auf die Oberfläche der erkalteten Masse gesetzt und auf den Teller werden Gewichte gelegt, bis dasselbe schnell in die Masse einsinkt. Besteht nun die Probe aus reiner Butter, so soll das Eindringen der Stange bei einer mittleren Belastung von 250,0 g erfolgen, während bei Margarin 5000,0 g erforderlich sein sollen. Die dazwischen liegenden Zahlen sollen mit hinreichender Genauigkeit gestatten, das Mengenverhältniss von Butter und Margarin zu ermitteln. Ein Gewicht von 900,0—1000,0 g soll beispielsweise einem Zusatz von 10% Margarin entsprechen. Nur wenn das Margarin mit beträchtlichen Mengen Samenölen versetzt ist, was sich durch die Becchi'sche Silberreaction leicht im Voraus feststellen lässt, sollen die Angaben des Oleogrammeters unsicher ausfallen.

Versuche von C. A. Lobry de Bruyn [2]) an 11 Kunstbutter- und 8 Naturbutterproben bestätigen die Angaben Brullé's nur insoweit, als Margarine eine sehr hohe Zahl geben kann, dass es aber verschiedene Sorten giebt, welche dieselben Zahlen wie Naturbutter zeigen. Bei Naturbutterproben aus verschiedenen Theilen der Niederlande bezogen, kamen Differenzen bis zu 50% vor. 10% Margarinzusatz zu constatiren, was nach Brüllé möglich sein soll, ist nur unter den sehr einschränkenden Voraussetzungen möglich, dass die Butter mit einem Margarin gefälscht sei, welches nur aus thierischen Fetten hergestellt wurde; ferner wenn Butter und Margarin gesondert ebenfalls haben untersucht werden können, ein Fall, der in Wirklichkeit fast niemals vorkommt.

Zur *Anwendung der kryoskopischen Methode zur Analyse der Butter;* von F. Garelli und L. Carcano [3]). Die Verfasser zeigen, dass thatsächlich die Erniedrigungscoefficienten der echten Butter grösser sind, als die der künstlichen Butter, und dass sie bei Butterarten verschiedener Herkunft in engen Grenzen schwanken. Die Werthe der Molekulargewichte bei echtem Butterfette lagen zwischen 696—715. Die Zahlen für vollständig künstliche Butter übersteigen jene um 60—80 Einheiten. Die Verf. halten es also für möglich, eine reine von einer künstlichen Butter auf diese Weise zu unterscheiden. Bei geringen Zusätzen von Margarin zur natürlichen Butter ist freilich auch diese Methode unsicher.

---

1) Compt. rend. durch Pharm. Ztg. 1894, 718. 2) Chem. Ztg. 1894, 1341. 3) Staz. sperim. agr. ital. 1893. durch Chem. Centralbl. 1894, I. 234; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 219.

Zur *Untersuchung von Butter auf fremde Fette* theilt C. Killing[1]) ein Untersuchungsverfahren mit, welches sich auf die verschiedene Viscosität von Butter und Margarin stützt. Die Viscosität wird mit einem eigens für diesen Zweck construirten und von der Firma Ströhlein & Co. in Düsseldorf erhältlichen Viscosimeter gemessen. Als Maass der Viscosität dient die Auslaufzeit eines bestimmten Volumens und als Einheit die Zeit, in der destillirtes Wasser von 20° ausläuft. Die Butteruntersuchungen werden bei 40° C. vorgenommen. Zur Untersuchung sind etwa 60 cc des klaren Butterfettes erforderlich. Setzt man die Auslaufzeit von destillirtem Wasser von 20° C. = 100 und bezieht darauf die Auslaufzeit für Butter bezw. Margarinfett, so erhält man die Viscositätszahl. Beispielsweise wurde für Wasser eine mittlere Auslaufzeit von 80,33 Secunden, für Butterfett eine solche von 222,00 Secunden gefunden. Die Viscositätszahl der Butter ist daher

$$\frac{222{,}00 + 100}{80{,}33} = 276{,}3$$

Verfasser fand bei 11 Prüfungen von Margarin verschiedener Herkunft und Qualität eine sich zwischen 313,3 und 317,4 bewegende Viscositätszahl. Bei 8 verschiedenen Butterproben ging diese Zahl 276,2—281,3. Im Mittel wurde als Viscositätszahl für Margarin 314,7, für Butter 278,5 gefunden. Nach Ansicht des Verfassers werden weitere Versuche diese Zahlen als im wesentlichen zutreffend bestätigen. Man wird zwar im Laboratorium leicht ein Fett mischen können, das nach seiner Viscosität dem Butterfett gleichkommt. Wollte man aber im Grossen eine Mischbutter von gleicher Viscosität herstellen, so würde ein solches Präparat sich schon durch sein Aussehen zu erkennen geben und nicht marktfähig sein. Es besteht daher begründete Aussicht, dass das Verfahren zur Unterscheidung der Butter von Margarin und zur Erkennung von Mischungen beider gute Dienste leisten wird. Die Grösse der Beimischung von Margarin- zum Butterfett ergiebt sich aus der Formel:

$$x = (v - 278{,}5)\,\frac{100}{314{,}7 - 278{,}5} \quad \text{oder}$$

$$x = 2{,}76\,(v - 278{,}5),$$

wobei v die Viscositätszahl bedeutet.

Killing[2]) fand weiterhin für die *Rohstoffe der Margarinfabrication* folgende *Viscositätszahlen:* Deutsches Margarin 339,2, amerikanisches Margarin 332,7 Arachisöl 296,3, Sesamöl 273,9, Cottonöl 258,9. Bei einem Fettgemisch von 50 Th. Margarin und 50 Th. Cottonöl erhält man ein öliges Product von der Viscositätszahl 295,8, welches als „Butter“ nicht mehr angesprochen werden kann, es ist demnach nicht möglich, aus den vorstehenden Producten

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 643.
2) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 739.

eine Kunstbutter zu erzeugen, welche die Viscositätszahl der Naturbutter — 278,5 — erreichen würde. Eine niedrige Viscositätszahl besitzt nur Cocosbutter (223,1), welches übrigens nach den Erfahrungen des Verfassers in der Margarinfabrication nicht mehr verwendet wird. Dass bei Mischungen von Naturbutter und Margarin die resultirende Viscositätszahl den Mengen der Bestandtheile entspricht, zeigt folgende Versuchsreihe:

Butterfett (v = 278,8)	Margarinefett (v = 315,6)	v der Mischung	% Margarin
95,17	+ 4,83	280,20	3,81
75,53	+ 34,47	287,56	23,83
55,70	+ 44,30	295,50	45,42
42,45	+ 57,55	300,16	58,09
25,20	+ 74,80	306,07	74,23

Ueber die *Verwendung des Zeiss'schen Butterrefractometers zur Untersuchung der Fette* berichtet M. Mansfeld[1]) (s. auch unter „Fette und Oele"). Zur Untersuchung gelangte stets das geschmolzene und filtrirte Butterfett; die bei unzweifelhaft echten Proben beobachteten Schwankungen betrugen 41,6—44,4, im Mittel 43,0 Scalentheile. Ein Zusammenhang zwischen der Menge der flüchtigen Fettsäuren und der Refraction ist nicht nachweisbar. Der Apparat eignet sich zur raschen Erkennung der unzweifelhaft echten Butterproben und zur Auswahl der verdächtigen; als solche sind Proben anzusehen, welche bei 40° C. eine Refraction von mehr als 44 Scalentheilen zeigen.

Refractometrische Untersuchungen hat auch J. F. Eikman[2]) angestellt und darüber in einer ausführlichen Arbeit berichtet.

In dem von Zeiss in Jena unter Mitwirkung von R. Wollny construirten *Butterrefractometer* liegt ein Apparat vor, welcher nach R. Hefelmann[3]) allen Anforderungen der polizeilichen Buttercontrole genügt und auch von einem Laien mit Sicherheit gehandhabt werden kann. Die Refraction ist nach Wollmy für:

Naturbutter	49,5—54,0	Skalentheile bei 25°,
Margarin	58,5—66,4	„ „ „
Mischbutter	54,0—64,8	„ „ „

Ergiebt die Refractometerablesung von Butterfett bei 25° für die Lage der Grenzlinie höhere Werthe als 54,0, so wird nach W. die chemische Untersuchung die Butter stets als verfälscht erkennen lassen; für niedere Werthe als 54 räth W. die chemische Prüfung nur dann vorzunehmen, wenn der Werth über 52,5 hinausgeht. Unter Festlegung des Werthes 52,5 für 25° und unter Berücksichtigung der Refractionsverminderung von 0,55 für + 1° C. hat W. eine Tabelle der höchsten, für Naturbutter zulässigen Refractionen von 25—45° berechnet. Bei jeder beliebigen Temperatur innerhalb 25—45° ist es somit möglich, aus der Ablesung im Apparate und dem Vergleiche mit der zulässigen höchsten Grenze, den Schluss auf Reinheit oder Verdächtigkeit zu ziehen. Die verdächtigen Proben werden dann behufs weiterer chemischer Prüfung

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg. for. Chem. I, 68. 2) Chem. Centralbl. 1894, I, 1. 3) Pharm. Centralh. 1894, 467.

angehalten. — Aus den Versuchen Hefelmann's ist zu entnehmen, dass ein Parallelismus zwischen Refraction und dem Gehalt an flüchtigen Säuren nicht constatirt wurde, wohl aber zwischen Refraction und Jodaddition. Wie die Hübl'sche Jodzahl, so scheint auch die Refraction der Fette ein Maass für den Gehalt an ungesättigten Verbindungen abzugeben.

A. Halenke[1]) berichtet ebenfalls über *Butteruntersuchungen mit dem Refractometer von Zeiss.* Nothwendig ist, die Refractionsangaben auf ganz bestimmte Temperaturgrade zu beziehen und will H. für Butter 25°, für Schweinefett 40° angenommen wissen. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass Butterproben, welche im Zeiss'schen Butterrefractometer eine Ablenkung bis zu 51,0 Scalentheilen bei 25° zeigen, in den weitaus meisten Fällen als unverfälschte Naturbutter gelten können; alle Butterproben, welche bei dieser Temperatur höhere Werthe ergeben, sind für die chemische Untersuchung auszuscheiden. Wollny nimmt als Grenze für diese Ausscheidung 52,5, Mansfeld 52,0 an. Der Apparat kann unter gewissen Vorsichtsmaassregeln unbedenklich zur Butteruntersuchung Verwendung finden und eignet sich insbesondere dann, wenn bei Massenanalysen verdächtiges Material von unverdächtigem geschieden werden soll; ihn jedoch in die Hände der Marktpolizei zu legen hält Verf., entgegen der Ansicht Hefelmann's, für unstatthaft.

C. A. Lobry de Bruyn[2]) hat in Gemeinschaft mit van Leent und Jean gezeigt, dass normale holländische Butter im *Oleorefractometer von Amagat und Jean* 21—26° zeigen könne und normale Reichert-Meissl'sche Zahlen gäbe, dass ferner verschiedene Margarinsorten sehr abweichende Zahlen geben können. Es widerspricht dieses Resultat den Angaben von H. D. Richmond, welcher behauptet, dass normale Butter im obigen Apparat 28 bis 34° zeige, Butter unter 28° wahrscheinlich Margarin enthalte, solche unter 20° einen Zusatz von 50% Margarin erfahren habe, so dass in diesem Falle die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren überflüssig werde. — Ueber die bequeme *Verseifungsmethode von Butter* mit Schwefelsäure nach Kreis-Pinette macht Verf. die Mittheilung, dass es nicht nothwendig sei, eine Säure von genau bestimmter Concentration zu gebrauchen. Man kann eine Säure von 1,80—1,82 nehmen; statt wie Pinette angegeben die schweflige Säure mit Permanganat zu oxydiren, benutzt Verfasser 15—20 cc Wasserstoffsuperoxydlösung, eine Oxydation der organischen Substanz ist hierbei nicht zu befürchten. Selbstverständlich muss ein blinder Versuch zeigen, dass aus der Wasserstoffsuperoxydlösung keine flüchtigen Säuren überdestilliren. Den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nach der Methode Kreis-Pinette fanden Verf. und van Leent etwa 1 cc höher als nach der Methode von Reichert-Meissl.

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 467.
2) Chem. Ztg. 1894, 1400.

J o r i s s o n[1]) macht darauf aufmerksam, dass die *Baudouin'sche Reaction auf Sesamöl bei künstlich gefärbter Butter* nicht immer brauchbar ist; so z. B. giebt mit Curcuma gefärbte Butter mit concentrirter Salzsäure intensive Violettfärbung. Demnach ist diese Reaction mit Vorsicht anzuwenden.

Zum *Nachweise von Margarin in Butter* machte P. S o l t s i e n[2]) interessante Mittheilungen. Während zwei Butterproben (II u. III) wegen des sehr niedrigen specifischen Gewichtes des Fettes und der sehr niedrigen Verseifungszahlen ohne Weiteres als margarinhaltig bezeichnet werden konnten, war es bei Probe I, welche zwar gleichfalls dringend verdächtig war, da die betreffenden Werthe sich durchweg an den untersten Grenzen befanden, doch erwünscht, noch weitere Beweise für die Verfälschung zu erbringen. Verf. prüfte ein mit I gleichzeitig bezogenes Margarin auf ihm zugesetzte pflanzliche Oele und gelang es mit Hilfe von Zinnchlorür in derselben Sesamöl nachzuweisen. Das gab Veranlassung, auch die Butterproben auf solches zu prüfen, und trotzdem der Gehalt an solchem bei der Verdünnung nur ein geringer sein konnte, gelang dieser Nachweis gerade bei I, während in II und III kein solches nachweisbar war. Da nach obigem Befunde in II und III nicht weniger, sondern eher mehr Margarin enthalten sein musste als in I, war damit gleichzeitig der interessante Beweis erbracht, dass das II und III zugesetzte Margarin ein anderes sein musste, als das in I befindliche war. Das Sesamöl in No. I wurde sehr deutlich in einem Auszuge der Probe mit 4 Th. Amylalkohol nachgewiesen, in der Weise hergestellt, wie Verf. s. Z. bei Prüfung des Schweineschmalzes auf Baumwollensamenöl empfahl; der Auszug gab nach dem Abdampfen u. a. die allgemein bekannte Baudouin'sche Reaction stark, ebenso gaben diese die aus dem Verdampfungsrückstande abgeschiedenen Fettsäuren. Selbst mit dem Fett von I direct wird die Baudouin'sche Reaction noch deutlich genug erhalten.

Bei *Vergleichung der bei der Prüfung von Butter auf Margarinzusatz üblichen chemisch-analytischen Methoden* gelangten S e y d a und W o y g a n s[3]) zu dem Schlusse, dass mit der Köttstorfer'schen Methode die schärfsten Resultate erhalten werden; sie verdiene vor der Reichert-Meissl'schen entschieden den Vorzug der leichteren Ausführbarkeit und den der Exactheit der Resultate, falls es gälte, sich über die Natur einer Butter schnell und mit Sicherheit zu orientiren. Liegt die Köttstorfer'sche Zahl unter 221, so reicht sie zur Beurtheilung der Butter allein völlig aus. In dem Falle, wo die Beurtheilung auf Grund der Köttstorfer'schen Zahl als zweifelhaft gelten kann, — bei 221—225 — wird die Heranziehung der Reichert-Meissl'schen Zahl und anderer Methoden nothwendig. Die Hehner'sche Methode dürfte nur, wenn sie das Resultat der beiden anderen Methoden bestätigt, von Interesse

1) Rép. de Pharm. 1893, 445. 2) Pharm. Ztg. 1894, 866.
3) Chem. Ztg. 1894, 906.

sein; eine ausschlaggebende Stelle sollte ihr bei ihrer Unempfindlichkeit niemals beigemessen werden. Die Reichert-Meissl'sche Methode giebt nach Versuchen der Verf. eine Margarin-Verfälschung erst dann mit völliger Sicherheit an, wenn sie mindestens unter 18 liegt.

Borsäure in Nahrungsmitteln und besonders in Butter ist nach Ch. E. Cassal[1]) als Fälschung zu betrachten, ausser in den Fällen, in welchen bei den betreffenden Nahrungsmitteln ein Zusatz von Borsäure von den Händlern und Erzeugern declarirt wird.

Das *Margarin, seine Verdaulichkeit und sein Nährwerth im Vergleich zur reinen Naturbutter;* von A. Jolles[2]). Derselbe gelangte zu dem Ergebniss, dass das ganz reine Margarin den gleichen Verdaulichkeitscoëfficienten und gleichen Nährwerth wie reine Naturbutter besitzt.

A. Jolles[3]) hat des Weiteren vom hygienischen und physiologisch-chemischen Standpunct die Bedingungen erörtert, welche für die *Fabrication und den Verkauf von Margarin* maassgebend sein müssen.

Ein in der Kunstbutterfabrication Verwendung findender, von M. Mansfeld[4]) untersuchter „*Aether*" bestand aus 35%igem Alkohol mit 3,5% buttersaurem Amylester.

Beurréine, welches im Stande sein soll, fehlerhafte oder verdorbene Butter zu verbessern und insbesondere in Margarin gemischt demselben einen so feinen Geschmack zu ertheilen, wie man ihn nur an bester Butter gewöhnt sei, ist nach R. Marcellin[5]) zusammengesetzt aus vegetabilischen Oelen und „d'essences naturelles", es wirke antiseptisch, hindere also die Butter während mehrerer Tage ranzig zu werden und sei selbst frei von die Gesundheit benachtheiligenden Substanzen.

Black Pepsin wird in den Vereinigten Staaten vertrieben und soll die Butterausbeute aus der Milch angeblich um 100% vermehren. Nach der Untersuchung von H. W. Woley[6]) besteht das Black-Pepsin aus 83% Kochsalz, 15% Annatto und 2% Labpulver.

In zwei *Butterfarben* (hergestellt von L. Ziffer in Berlin) konnte E. Polenske[7]), wie in einer bereits früher untersuchten, von Heydrich-Wittenberg hergestellten, nur Orlean- oder Annattofarbstoff nachweisen. Die Farbstoffe waren in einem klaren, verseifbaren, ohne Rückstand verbrennbaren Oele angerieben.

Fette und Oele.

In einer für den Laboratoriumsgebrauch bestimmten Tabelle legte W. Thörner[8]) die Ergebnisse der *chemischen und physikalischen Prüfung verschiedener Fette und Fettsäuren* nieder.

Beiträge zur *Analyse von Fetten* lieferte auch J. Lewkowitsch[9]). Man hat Chlorgas zur Unterscheidung zwischen Oelen von Meeresthieren und vegetabilischen Oelen benutzen wollen, und

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 18. 2) Centralbl. für Physiologie 1894, Heft I; Monatsh. f. Ch. 1894, 147. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 250. Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. V. 1894, 597. 4) durch Pharm. Centralh. 1894, 650. 5) Milchztg. 1894, XXIII, 641. 6) D. Amer. Apoth. Ztg. 1893, XIV, 64. 7) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamts IX, 138. 8) Chem. Ztg. 1894, 1154. 9) Journ. Soc. Chem. Ind. 13, 617. Chem. Centralbl. 1894, II, 849.

angenommen, dass nur die ersteren durch das Chlor geschwärzt werden. Dieses verschiedene Verhalten hängt aber nicht vom Ursprung der Oele, sondern nur von ihrem Reinheitsgrade ab, und deshalb ist die Chlorreaction werthlos. Gleiches gilt für die Reaction mit sirupöser Phosphorsäure. — Die von Welmans vorgeschlagene Reaction mit Phosphormolybdänsäure lässt sich gleichfalls nicht allgemein als Unterscheidungsmerkmal zwischen Pflanzen- und Thierölen benützen, da gewisse Olivenöle, Mandelöle und Erdnussöle schwächere Blaufärbung geben als Talgoleïn oder selbst als Lardöl. Nur reines Schmalz bleibt farblos, und eine Beimengung von Cottonöl lässt sich angenähert durch die Stärke der Blaufärbung erkennen. Ranziges Schweinefett bläut sich mit Phosphormolybdänsäure. Die Reaction darf nur zur vorläufigen Orientirung und mit grosser Vorsicht benutzt werden.

Ueber die *Verwendung des Zeiss'schen Butterrefractometers zur Untersuchung der Fette;* von M. Mansfeld [1]).

Zur *Bestimmung der unlöslichen und festen Fettsäuren* schlägt M. Meillère [2]) behufs Umgehung der zahlreichen Fehlerquellen folgendes Verfahren vor:

1. Vorbereitung und Aufbewahrung der Fette. Feste Fette werden in einem Reagenzgläschen geschmolzen, nach dem Erkalten zur Abhaltung der Luft mit einer Schicht Quecksilber bedeckt und vor Licht geschützt aufbewahrt. Oele werden in kleine Röhren vertheilt, welche gegen $^1/_5$ ihrer Höhe verjüngt sind. Das Oel soll bis an die verjüngte Stelle reichen und der obere, als Trichter dienende Theil des Röhrchens sorgfältig abgetrocknet werden. Man verschliesst mit etwas Gips und Quecksilber. Um Butterfett oder Sahne zu analysiren, erwärmt man die Substanz auf dem Wasserbade und fügt einen Ueberschuss von gebranntem Gips hinzu. Man trennt dann mit Leichtigkeit das Fett mittels Aether, verdampft letzteren, ohne aber eine vollständige Verjagung des Aethers zu erzwingen, wodurch das Fett eine Veränderung erfahren könnte. Um das Fett aus der Milch zu gewinnen, kann man entweder den Rahm sich sammeln lassen, in welchem Falle derselbe wie vorstehend behandelt wird, oder man gewinnt das Fett unter Anwendung der (ammoniakfreien) Adam'schen Flüssigkeit.

2. Verseifung. — Man giesst in ein Becherglas 2 cc des geschmolzenen Fettes, erwärmt eine Stunde lang auf 70°, bedeckt mit einem Uhrglas und wägt nach dem Erkalten. Auf dieses Fett werden 5 cc alkoholischer Kalilauge (10 : 100 cc) gegossen und das ganze nochmals eine Stunde lang auf 70° erhitzt.

3. Zersetzung der Seife. — Dieselbe wird in 250 cc kochendem destillirtem Wasser aufgenommen und in ein Gefäss von 2 Liter Inhalt gebracht. Die vollständig klare Lösung wird auf 2 Liter aufgefüllt und mit 5 cc sirupöser Phosphorsäure versetzt. Nach einer kleinen Weile wird kräftig geschüttelt, um die unlöslichen Säuren zu vereinigen.

4) Austrocknen und Wägen der Säuren. — Dieselben werden auf einem ausgetrockneten und mit Bechergläschen tarirtem Filter gesammelt, das Gefäss mit 200 cc Wasser nachgespült, um die letzten Reste der Säuren auf das Filter zu bringen. Nach dem Ausdrücken des Filters bringt man es in das Becherglas zurück und trocknet bei 70° bis zum constanten Gewicht, wozu 4 Stunden gewöhnlich genügen. Ist dieses erreicht, so können die Säuren tagelang im Trockenschrank verweilen, ohne an Gewicht zu verlieren. Die saure Flüssigkeit kann zur Bestimmung der flüchtigen Säuren verwendet

---

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 68 (s. auch Jahresber. 1893). 2) Journ. de Pharm. et de Chem. 1894, Nr. 2.

werden, hierzu ist es vortheilhaft, sie nach Neutralisation auf 100 cc einzuengen, dann, nach Uebersättigung mit Säure, 100 cc abzudestilliren. Nach Bestimmung der Acidität wird das Resultat um $^1/_{10}$ erhöht. —

Butter liefert im Mittel 87,7 % feste Fettsäure bei 70° C.

Der Internationale Congress für angewandte Chemie zu Brüssel und Antwerpen hat auf Grund des Referates von H. Spinette[1]) bezüglich der *Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunctes der Fette* folgende Beschlüsse gefasst:

1. Als Schmelzpunct eines Fettes wird der Augenblick betrachtet, in welchem dasselbe völlig klar wird. 2. Man muss so wenig wie möglich Fett zu einer Probe nehmen. 3. Als Bad soll man möglichst Quecksilber benutzen, weil dasselbe die Temperatur gleichmässig vertheilt. Man soll Zwischenstützen aus Glas vermeiden. Will man Wasserbäder gebrauchen, so empfiehlt es sich, destillirtes Wasser, welches kurz vorher gekocht wurde, dazu zu nehmen. 4. Man soll die Temperatur nur langsam steigen lassen, namentlich wenn man in die Nähe des Schmelzpunctes kommt. Man kann den Schmelzapparat von Zune oder den von Pohl-Redwood benutzen. Die Technik wird nach Angabe des letzteren ausgeführt, aber mit folgender Bemerkung: die Probeentnahme soll bei möglichst niedriger Temperatur geschehen. Man kühlt stark ab und wartet mindestens 12 Stunden, bevor man die Bestimmung ausführt.

Eine *neue pyknometrische Dichtebestimmungsmethode der weichen Fette,* welche im Gegensatz zu den bisherigen Methoden die Dichte bei gewöhnlicher Temperatur mit absoluter Genauigkeit zu bestimmen gestattet, hat Zd. Zawalkiewicz[2]) angegeben. Die Methode beruht darauf, dass ein besonders construirtes Pyknometer (von Rohrbeck's Nachf. in Wien zu beziehen) durch entsprechende Vorrichtung derart mit einem weichen Fett gefüllt wird, dass bei seiner Abkühlung auf die gewöhnliche Temperatur jede Schwankung der Dichte sofort ausgeglichen wird, dass somit der geringsten Contraction des abgekühlten Fettes die sofortige Nachfüllung folgt. Nach dieser Methode wurden Lanolin, Vaselin, Schweinefett und Butter nach ihrer vollständigen Reinigung und Trocknung bestimmt und folgende mittleren specifischen Gewichte erhalten: Lanolin 0,95178, Vaselin (gelb, von Hell & Co.) 0,88273, Schweinefett 0,94083, Butter 0,93175).

Eine *neue Methode zur Untersuchung von Fetten und Harzen* veröffentlichte Parker C. Mac Ilhiney[3]). Bei der gewöhnlichen Bestimmung der Bromaddition verschwindet ein beträchtlicher Theil des freien Halogens nicht durch Addition, sondern durch Substitution. Wenn man die Menge der durch letztere entstandenen HBr acidimetrisch bestimmt und die entsprechende Menge Brom von dem Gesammtverbrauch abzieht, erhält man die genaue Additionszahl und eine Substitutionszahl, deren jede ein weit schärferes Bild von der Natur eines Fettes oder Harzes giebt, als die Gesammtabsorption von Brom. So addiren z. B. Harze und Harzöle kein Brom, nehmen aber durch Substitution beträchtliche Mengen Brom auf, andererseits bilden Leinöl und Baumwollsamenöl

1) Chem. Ztg. 1894, 1323. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1894, 264. 3) Journ. Amer. Chem. 16, 275—278; Chem. Centralbl. 1894, 1101.

Additions-, aber keine Substitutionsproducte. Zur Ausführung der Bestimmung löst man 0,25—1 g in 10 cc Kohlenstofftetrachlorid in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen 500 cc-Kolben, bringt eine gemessene Menge überschüssiger Lösung von Brom in Kohlenstofftetrachlorid hinzu, lässt bei Abwesenheit von Wasser, Alkohol und Licht 18 Stunden stehen, kühlt zur Erzeugung eines partiellen Vacuums den Kolben stark ab und zieht einen Kautschukschlauch über den Hals des Kolbens, so, dass dessen Stopfen mit Wasser bedeckt werden kann. Man lüftet den Stopfen wobei Wasser eingesaugt und HBr absorbirt wird, und bestimmt das überschüssige Brom mit Thiosulfat, HBr acidimetrisch.

Eine *neue Bestimmung der Jodzahl* hat R. Seeliger[1]) angegeben. In eine Lösung von 10 g Jod in 200 cc Alkohol leitet man ca. 10 Min. lang einen Chlorstrom, wobei sich fast plötzlich Jodtrichlorid bildet, nach dessen Entstehung das Einleiten sofort zu unterbrechen, das überschüssige Chlor auf dem Wasserbade zu verjagen und die erkaltete Lösung auf 250 cc aufzufüllen ist. Setzt man zu dieser Lösung eine Jodkaliumlösung (ca. 1 : 5), so wird eine dem Chlor äquivalente Menge Jod abgeschieden, welch letzteres dann mit einer Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung gemessen werden kann. Zur Ausführung des Versuches werden beispielsweise ca. 0,3 g Oelsäure in absol. Alkohol, dem etwas Chloroform zugefügt ist, gelöst, 10 cc der Chlorjodlösung zugesetzt, mit ca. 50 cc Alkohol verdünnt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann fügt man 20 cc der Jodkaliumlösung zu, lässt eine Stunde stehen und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat. Vorher bestimmt man dieselbe Lösung ohne den Oelsäurezusatz. Die Differenz ergiebt nach der bekannten Weise die Jodzahl. Scheidet sich nach dem Jodkaliumzusatz Fett aus, so giebt man einige Tropfen Chloroform hinzu oder man wendet alkoholische Jodkaliumlösung an. Da sich bei obigem Einleiten von Chlor in Alkohol Salzsäure und andere chlorirte Producte bilden können, schlägt Verf. vor, das Jod in 100 g Tetrachlorkohlenstoff zu lösen etc. und schliesslich mit Alkohol auf 250 cc aufzufüllen oder an Stelle des Alkohols Aether anzuwenden.

Zur *Ausführung der Hübl'schen Jodadditionsmethode* lieferte H. Bremer[2]) einen Beitrag. Die genaueste Bestimmung des wirklich vom Fett absorbirten Jods lässt sich darnach auf die Weise ausführen, dass zu einem blinden Versuche eine mit der Hauptlösung gleich alte, jedoch schwächere Jodlösung angewendet wird, welche in der gleichen Menge Alkohol ungefähr so viel Jod-Quecksilberchlorid gelöst enthält, als im wirklichen Versuche nicht absorbirt wird. Die Differenz zwischen dem Jodgehalt einer solchen Lösung vor und nach dem Versuche entspricht am genauesten dem Verluste des restirenden Jods im

1) Pharm. Centralh. 1894, 89. 2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 318.

Hauptversuche und wäre nur diese Differenz von dem scheinbar durch das Fett absorbirten Jod abzuziehen. Fernerhin genügen 10 % Ueberschuss an Jod (berechnet auf die absorbirte Jodmenge) vollkommen und nur bei trocknenden Oelen empfiehlt sich ein Ueberschuss von mindestens 30 %. Verfasser hält die Hübl'sche Methode für ziemlich exact, wenn man bei trocknenden Oelen statt einer zweistündigen Einwirkungsdauer eine solche von achtzehn Stunden eintreten lässt und die Berechnung der absorbirten Jodmenge nach obiger Angabe anstellt. Bei nicht trocknenden Oelen und Fetten lässt man die Jodlösung nur zwei Stunden bei 15 bis 18° einwirken, wobei keine wesentliche Abnahme des Titers stattfindet. Unbrauchbar erscheint dem Verfasser die Methode bei Leinöl, Leberthran und Ricinusöl zu sein, und machte derselbe bei ersterem die Bemerkung, dass sich allmählich aus der klaren Lösung ein weisser, feinpulveriger Niederschlag ausschied, der in Chloroform unlöslich war. Reine Stearinsäure und reines Glycerin absorbiren, im Gegensatz zu den Angaben anderer Forscher, kein Jod.

Gantter hat nachgewiesen, dass die Menge des bei der *Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl* angewendeten Quecksilberchlorids die Zahlen beeinflusst, hat aber nicht nachgewiesen, dass man dasselbe entbehren kann, wenn man durch Jod die ungesättigten Verbindungen in gesättigte überführen will. Behandelt man nach P. C. Mac Ilhiney[1]) eine Oelsäure in Lösung in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid mit Jod ohne Gegenwart von Sublimat, so erhält man Jodzahlen, welche von 24,1—52,7 schwanken, während die Hübl'sche Zahl 80,0 ist. Die nach Gantter's Verfahren unter Anwendung von Kohlenstofftetrachlorid erhaltene Zahl war 24,1 in einer und 27,6 in einer anderen Probe; die Zahlen sind jedenfalls mit der nach einer anderen Methode erhaltenen nicht vergleichbar.

Zur *Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl von dunkelgefärbten Substanzen* verseift man nach P. C. Mac Ilhiney[2]) 2 g der Substanz mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge in einem Erlenmeyer'schen Kolben, verjagt den Alkohol, nimmt die Seife mit 250 cc 93 %igen Alkohols unter Erwärmung auf, leitet eine Stunde lang Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bis alles freie Alkali als Carbonat und Bicarbonat gefällt ist, filtrirt, destillirt den Alkohol ab und setzt eine Lösung von 10 g Ammoniumchlorid in 100 cc Wasser zu. Das so gebildete Ammoniak wird abdestillirt, in gemessener Salzsäure aufgefangen und der Ueberschuss an letzterer zurückgemessen. Die durch das Ammoniak neutralisirte Säure ist dem bei der Verseifung des Oeles verbrauchten Alkali äquivalent. Da 100 cc 93 %igen Alkohols so viel Alkalibicarbonat lösen, als 0,34 cc Normalsäure entsprechen, muss ein entsprechender Abzug bei der Berechnung gemacht werden.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 16, 372. 2) ebenda 372—374.

Speisefette im engeren Sinne bestehen aus Presstalg oder Rinder-Premier-jus oder Hammel-Premier-jus oder Lard-Stearin als harten Componenten und Oelen (Sesam-, Arachis- oder Cottonöl) als weichen Componenten. Wie F. Wallenstein und H. Fink[1]) des Näheren ausführen, hat nach dem heutigen Stand der Fettchemie die gerichtsmässige Beurtheilung von Speisefetten die Resultate der mikroskopischen und chemischen Analyse zu umfassen und zwar ist 1. der Gehalt an Talg nur dann erwiesen, wenn der mikroskopische Befund das charakteristische Bild pferdeschweifförmiger Krystallbüschel ergiebt, welche durch Zerdrücken zwischen Deckglas und Objectträger nicht in rhomboïdale Elemente zertheilt werden können. 2. Ein Zusatz von Pflanzenöl ist nur durch die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren mit Sicherheit und annähernd quantitativ nachzuweisen. Die Verf. geben ein Verfahren zur Darstellung der flüssigen Fettsäuren an und nennen die Jodzahlen derselben die inneren oder absoluten Jodzahlen. Für thierische Fette ergeben sich Ziffern zwischen 92 und 105, für Pflanzenöle weit höhere Zahlen. Für die qualitative Beurtheilung eines Speisefettes wird die absolute Jodzahl, je nachdem dieselbe über 105 oder unter 96 (96 ist die absolute Jodzahl für Schweinefett) sofort angeben, ob ein Zusatz von Pflanzenfett (Oel) positiv erwiesen oder ausgeschlossen ist, vorausgesetzt, dass kein Cocosfett vorhanden ist, was leicht durch die Verseifungszahl zu constatiren ist. Innerhalb der Zahlen 96 und 105 wird die Kritik sehr vorsichtig sein müssen. Die quantitative Analyse von Speisefetten geschieht rechnerisch nach den im Originale entwickelten Anhaltspuncten.

Die Frage, *wie stark ranzig dürfen Speise-Oele sein,* bevor sie zu Genusszwecken unbrauchbar sind, erörtert H. Nördlinger[2]). Nach seinen Untersuchungen frischer und notorisch reiner Speiseöle beträgt der durchschnittliche Säuregehalt der einzelnen Oelgattungen nicht unter 1 und nicht über 2 %. Es enthält z. B. im Durchschnitt: Rüböl 1,19, Mohnöl 1,92, Erdnussöl 1,94, Sesamöl 1,97 und Olivenöl 1,69 %. Würde man sich also der Ansicht der Versammlung des Rhein. Bezirksvereins der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie anschliessen, dass nur ein Gehalt von 1 % zuzulassen sei, so wären die europäischen Speiseöle schon im frischen Zustande als „ranzig“ anzusehen. „Nicht ranzig“ wären nur die künstlich entsäuerten Oele, wie die Cocosnussbutter und das Baumwollsamenöl. — Nördlinger macht ferner darauf aufmerksam, dass der Geschmack der Speiseöle sich durchaus nicht immer mit der chemischen Analyse deckt. Vollständig entsäuerte Oele schmecken fade. Ausserdem wird auch die Bekömmlichkeit und leichte Verdaulichkeit der Speiseöle, d. h. ihre physiologische Verwerthung von einem gewissen Säuregehalt abhängig sein. Säurehaltige Fette emulgiren sich rascher und leichter als Neutralfette mit alkalischen Flüssigkeiten. Ebenso dürften sich

1) Chem.-Ztg. 1894, 1189. 2) Ztsch. f. angew. Chemie 1894, 79.

säurehaltige Speiseöle gegenüber den alkalischen Verdauungssäften verhalten.

Zum *Klären und auch zum Conserviren von Speiseölen* soll man sich nach M. A. Villon[1]) des im Handel unter dem Namen „*Algesin*" bekannten Stoffes bedienen, welcher aus Algen gewonnen wird und dem Traganth ähnlich ist.

Die *Jodabsorption einiger fetter Oele* hat J. A. Roelofsen[2]) festgestellt. Die untersuchten Oele waren indischen und brasilianischen Ursprungs. Senföl 88,5, Saffloröl 34, Olivenöl 80,9, Traubenkernöl 135,7, Erdnussöl 97, Bassiaöl 61,3, Cocosöl 83, Cerbera Theveta (exile oil) 68,3, Pflanzenwachs 18,8—4,5, Sesamöl 101,6, Tungöl 111,8, Eriodendronantractuosum (Kapok) 93,1, Curcasöl 96,8, Rettigöl 121, Catappaöl 63,6, Carapafett 60,9, Baumwollensamenöl 10,8, Maisöl 124,4—138,8, Macassaröl 69,1, Acajouöl 165,3, Leinöl 154,1.

Zum *Nachweis von fetten pflanzlichen und thierischen Oelen in Mineralölen* hat W. de la Royère[3]) eine Methode angegeben, welche darauf beruht, dass stark verdünnte wässerige Fuchsinlösungen, durch Aetzalkalien entfärbt, ihre ursprüngliche Färbung durch die in den Oelen enthaltenen Säuren wieder erhalten.

Zum *Nachweis von Pflanzenölen* lieferte Schönvogel[4]) einen Beitrag. Die von ihm zu diesem Zweck aufgestellten Reactionen sind nach den Erfahrungen von A. Hasterlik[5]) wenig Vertrauen erweckend. Letzterer findet das Misstrauen, welches Schönvogel der Baudouin'schen Zucker-Salzsäure-Probe entgegenbringt, ungerechtfertigt.

Die von Soltsien angegebene *Prüfung des Olivenöls auf Sesamöl* mittels der officinellen Zinnchlorürlösung (s. Jahresber. 1893) wird von E. Dieterich[6]) als brauchbar bezeichnet. Derselbe erhielt bei Olivenöl, dem 5% Sesamöl zugesetzt worden waren, mit Zinnchlorürlösung eine sehr schöne Reaction. Bei 2 % Gehalt an Sesamöl war die Färbung etwas zweifelhafter Natur; er empfiehlt daher, in solchen Fällen mit einem notorisch echten Olivenöl Vergleichsproben anzustellen.

P. Soltsien[7]) theilt mit, dass er direct aus Bari bezogene Oliven sowohl kalt wie warm gepresst und auf den Farbstoff gefahndet habe, der nach Domergue aus dem Fruchtsaft in das Oel übergehen und dann die der Baudouin'schen ähnelnde Reaction auf Sesamöl geben soll. Die Oele zeigten jedoch mit dem Baudouin'schen Reagens nicht die geringste Färbung, auch nicht das mit Petroläther extrahirte Olivenkernöl.

Zur *Erkennung und Bestimmung des Ricinusöls in verfälschtem Olivenöl* hat V. Di Vetere[8]) folgende Methode angegeben. In einem in 1/10 cc getheilten Reagensglase werden 5 cc conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,186) und 10 cc des zu untersuchenden Oeles stark

---

1) Durch Pharm. Centralh. 1894, 640. 2) Amer. Chem. Journ. 16 durch Chem. Centralbl. 1894, II, 255. 3) Rev. intern. fals. 1894, 148; durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 175. 4) Chem. Ztg. 1894, 1449. 5) Viertelj. Nahr. u. Genussm. u. Gebrauchsgegenst. 1894, 517. 6) Helfenb. Annal. 1894. 7) Pharm. Ztg. 1894, 174. 8) Selmi 1894, 4, 48; Chem. Ztg. 1894, 104.

geschüttelt. Nur bei Mischungen des Oliven- oder eines Samenöles mit Ricinusöl findet man die Flüssigkeiten nach längerem Stehen in drei Schichten getheilt, von denen die untere aus Salzsäure, die obere aus dem Oliven- bezw. Samenöle, die mittlere aus dem zugefügten Ricinusöle besteht. Obgleich die Trennung des Ricinusöles eine vollständige nicht ist, kann doch die Grösse der mittleren sehr annähernd die Menge des zugefügten Ricinusöles geben. Die Brauchbarkeit der Methode wurde vom Verf. für Sesam-, Colza-, Baumwollensamenöl, Erdnuss-, Lein- und Ricinusöl geprüft.

Künstliches Baumöl wird in Russland in grossen Mengen hergestellt und besteht nach Berchten[1]) aus: Cocosöl 15, Ricinusöl 15, Rüböl 15, Baumöl 5, Mineralöl 50 Th. Die nöthige Färbung erzielt man mit Chlorophyll (grün) oder mit Palmophyll (gelb). Der Geruch des echten Olivenöles wird durch Zusatz von reinem Butteräther (Buttersäureäthylester) erzeugt, während man durch den Zusatz von Cocosnussöl den Gefrierpunct des Gemisches dem des Baumöles ähnlich festsetzt.

Nach Rossmässler[2]) bildet folgendes, bei 50° C. hergestellte Gemisch ein solches Product: 55 Th. Rüböl, 15 Th. Cocosöl, 5 Th. Baumöl und 25 Th. Mineralöl, mit Chlorophyll grün gefärbt und mit Buttersäure und Butteräther parfümirt. Das specifische Gewicht dieses Kunstproductes soll 0,908—0,909 betragen, während das des natürlichen Baumöles 0,920 und 0,925 erreicht.

Nach Mittheilung von M. A. Villon[3]) kommt unter dem Namen *Olivin* ein garantirt reines, neutrales, geruchloses, nicht ranzig werdendes Oel in den Handel, welches heller als Olivenöl, besser als dieses und billiger sein soll. Es soll sogar merkwürdigerweise beim Altern noch besser werden (!) und keine fremden chemischen Stoffe enthalten. Ueber die Abstammung des Oeles ist nichts bekannt geworden.

Ueber *Arachisöl (Erdnussöl) und dessen Nachweis im Olivenöl* berichtete Jach[4]). In chemischer Beziehung ist das Verhalten des Oeles dem des Olivenöles zumeist analog. Die Schwefelsäure-Contactprobe zeigt an der Berührungsfläche eine nur sehr schwach bräunliche Färbung, und die Schwefelsäure-Mischprobe des D. A. an der Berührungsfläche der Flüssigkeitsschichten eine nur schwach röthlich gelbe Zone. Zum Unterschied von Olivenöl, welches bei der Elaïdinprobe bereits nach etwa zwei Stunden erstarrt, beginnt die Erstarrung beim Arachisöl unter gleichen Farbenerscheinungen erst nach etwa 24 Stunden. Das spec. Gew. der beiden Oele ist ein vollständig gleiches, auch ihre Erstarrungspunkte liegen sehr nahe bei einander; bei der Art der Ausscheidung in der Kälte zeigt sich der Unterschied, dass beim Olivenöl erstarrte, körnige Massen in der Oelschicht suspendirt sind, während Arachisöl einen feinsandigen Niederschlag am Boden des Gefässes ausscheidet. Alle diese Reactionen genügen jedoch nicht, um mit Sicherheit selbst hochprocentige Untermischungen des Olivenöles festzustellen.

Von anderer Seite[5]) wird über ein *Olivenöl* berichtet, welches anscheinend gut war und lediglich in Folge seines niederen Preises verdächtig erschien. Das spec. Gew. des Oeles war 0,918, es be-

1) Durch Pharm. Ztg. 1894, 751. 2) ebenda 223. 3) Durch Pharm. Centralh. 1894, 640. 4) Apoth.-Ztg. 1894, 876. 5) ebenda 942.

stand die wenigen Prüfungsmethoden des D. A. durchaus, trübte sich bei + 5°, bei der Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischprobe zeigte sich weder eine rothe noch grüne Zone, Silbernitratlösung wurde nicht reducirt. Verf. fand bei einer selbstbereiteten 30%ig. Mischung von Arachisöl die gleichen Erscheinungen, andere dem Handel entnommene Arachisölproben zeigten wiederum ein verschiedenes Verhalten gegenüber den oben genannten Reagentien; die bisherige Prüfung des D. A. erweist sich demnach für derartige Arachisölzusätze als nicht zureichend.

E. Utescher[1]) bestätigt die Angaben hinsichtlich der unzulänglichen Prüfungsmethoden des D. A. für die Reinheit des Olivenöles. Für die Prüfung des Olivenöles auf Zusatz anderer Oele ist jedoch die von Hübl'sche Jodadditionsmethode von unschätzbarem Werth. Die Jodzahlen für Olivenöl liegen im Allgemeinen zwischen 80—84, die Jodzahl für Arachisöl beträgt durchschnittlich 96, die Mischung eines Olivenöles (J = 80) mit gleichen Theilen Arachisöl (J = 96) giebt ein Oel mit der Jodzahl 88; dasselbe ist schon an dieser Jodzahl als verfälscht zu erkennen. Mischungen von Olivenölen mit der Durchschnittsjodzahl 82—82,5 mit 33⅓ % Arachisöl hätten Jodzahlen zwischen 86,65 bis 87,00; solche Oele sind stets als verfälscht anzusehen. Gemische mit 25 % hätten die Jodzahl 85,5—85,875, erstere ist unbedingt verdächtig, die zweite ist als Zeichen der Verfälschung anzusehen. Als weitere Methode zur Prüfung des Olivenöles auf eine Verfälschung mit Arachisöl ist die Methode von Renard, nachgeprüft von Holde, der Reindarstellung der Arachinsäure und ihre Identificirung durch den Schmelzpunct, der bei 70—71° liegt, zu erwähnen. In den „Helfenberger Annalen 1891" werden die Angaben Holde's bestätigt, der Nachweis von Arachinsäure glückte sogar bei einem Zusatz von 5 % Arachisöl, wenn ca. 80 g Oel in Arbeit genommen wurden.

Hierzu bemerkt Utescher, dass Arachin auch als normaler Bestandtheil des Olivenöles angegeben wird, dass der Schmelzpunct der Arachinsäure nach den Angaben der Lehrbücher höher (d. i. bei 75°) liegt, und dass alle chemischen Reactionen die nahe Verwandtschaft zwischen Olivenöl und Arachisöl documentiren.

Analysen von Erdnussöl der Société anonyme des parfums naturels und von Baumwollsamenölen der American Cotton oil compagny veröffentlichten G. de Negri und G. Fabris[2]).

Das *Kürbisöl* besitzt nach A. Schattenfroh[3]) folgende Eigenschaften: Spec. Gew. bei 20° 0,923, Erstarrungspunct 16°, Schmelzpunct der Fettsäuren 26°, mittl. Molekulargewicht 284,7, Säurezahl 1,27, Verseifungszahl 188,7, Reichert-Meissl'sche Zahl 9,24, Jodzahl 113,4, Acetylzahl 27,2, Hehner'sche Zahl 96,2. Das Kürbisöl ist dickflüssig, im durchfallenden Licht grünlich, im auffallenden Licht dunkelbraun gefärbt, vollkommen klar und durchsichtig,

1) Apoth.-Ztg. 1894, 971. 2) Durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 63. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 202.

von charakteristischem Gechmack und Geruch. Es ist in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, sehr leicht löslich und in allen Verhältnissen mischbar in Aether, Chloroform, ferner Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Aceton. Das Kürbisöl bildet den Uebergang von den trocknenden zu den nicht trocknenden Oelen, wie aus der Elaïdinprobe hervorgeht. Seine Farbenreactionen sind nicht charakteristisch.

Ein Verfahren zur *Darstellung von geruch- und geschmacklosem Cocosnussöl* zu Nahrungszwecken ist den chemischen Fabriken zu Thann und Mühlhausen patentirt worden[1]).

E. Marx[2]) besprach in kritischer Weise die verschiedenen Methoden der *Schmierölprüfung* und die dazu verwendeten Apparate.

Zur *Untersuchung von Bleiweiss in Oel* hat R. Hefelmann[3]) ein Verfahren angegeben.

Th. Waage[4]) erörterte die Verhältnisse des *Handels mit amerikanischem Schmalz* und will folgende Grundsätze angewendet wissen: 1. Als amerikanisches Schmalz ist ausschliesslich Schweinefett zulässig. 2. Als amerikanisches Fett sind im Waarenhandel Gemische von geringem amerikanischen Schmalz mit Baumwollsamenöl üblich. Dieselben sind als Nahrungsmittel ungeeignet. 3. Als Koch- oder Speisefett können beliebige Fettstoffe oder Gemische solcher bezeichnet werden, sofern dieselben den Anforderungen des Nahrungsmittelgesetzes entsprechen, d. h. schädliche Stoffe nicht enthalten und keine ekelerregende Beschaffenheit besitzen.

Alle bis jetzt zur *Beurtheilung von Schweineschmalz* empfohlenen qualitativen Reactionen (Becchi, Welmans, Gantter), sind nach Samelson[5]) nicht durchaus verlässlich. Trotz negativen Ergebnisses kann eine Verfälschung mit Pflanzenöl vorliegen; die Jodzahl ist daher noch immer als das Hauptcriterium festzuhalten. (? Red.).

Zur *Bestimmung von Rinderfett im Schmalz* lieferte W. F. Keating Stock[6]) einen Beitrag. Verf. fand, dass aus Lösung gleicher Concentration sich Rinderfett bei der Abkühlung auf 17°, das Stearin des Schweinefettes bei 14° auszuscheiden beginnen. Bei 13° ist Rinderfett in Aether fast unlöslich, und diese Temperatur wurde für die Untersuchung der Fette gewählt. Als Vergleichungsmaterial dienen zwei Reihen von Fettmischungen: die eine enthält Mischungen von 5, 10, 15 und 20% Rinderfettstearin vom Schmelzpunct 56° mit Schmalz vom Schmelzpunct 34—35°; die zweite Reihe besteht aus Mischungen von 5, 10, 15 und 20% Rinderfett vom Schmelzpunct 50°, mit Schmalz vom Schmelzpunct 39—40°. Die erste Reihe dient zum Vergleich mit Proben, deren Schmelzpunct 33—39° beträgt, die zweite Reihe mit Proben von 39—45°. Man bringt 3 g des zu untersuchenden Fettes mit 21 cc Aether von 0,720 in einen Misch-

1) Pharm. Centralh. 1894, 549. 2) Pharm. Ztg. 1894, 174. 3) Pharm. Centralh. 1894, 314. 4) Ber. d. pharm. Ges. 1894. 5) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 189. 6) Analyst 19, 1893, 2; durch Chem. Centralbl. 1894, I, 357.

cylinder und stellt diesen in Wasser von 20—25° C., ebenso verfährt man mit den 4 Normalproben der entsprechenden Reihe, lässt langsam auf 13° abkühlen und bei dieser Temperatur stehen. Von den ausgeschiedenen Krystallen giesst man die Lösung ab, wäscht die Krystalle zwei Mal mit je 10 cc Aether bei 13° und wägt dieselben nach Verjagung des Aethers. Den Gehalt an Rinderfett in der zu untersuchenden Probe ermittelt man durch Interpolation aus den Rückständen, welche die Normalproben bei gleicher Behandlung gegeben haben. Zur Controle prüft man den Rückstand und die Mutterlaugen. Es hinterlassen je 3 g der Normalproben der zweiten Reihe 43, 81, 122 oder 181 mg Rückstand. Unverfälschtes Schmalz von hohem Schmelzpunct giebt ziemlich beträchtliche Rückstände. Schmalz, dessen Schmelzpunct unter 39° ist, giebt nie mehr als 11 mg Rückstand, solches vom Schmelzpunct 42,5° g giebt 83 mg, und Schmalz vom Schmelzpunct 45,8° 146 mg. Baumwollsamen-, Palmnuss- und Cocosnussöl verhindern den Nachweis des Rinderfettes nicht.

Zum *Nachweis des Baumwollsamenöls im Schweineschmalz* macht M. E. J. Bevan[1]) folgende Mittheilung. Derselbe erhielt in einem nachweisbar reinen Schweineschmalz deutlich die Becchi'sche Reaction. Er konnte feststellen, dass dieselbe indessen nur den obersten Schichten des in einem Glasgefäss aufbewahrten Schmalzes zukam, während die tiefer liegenden Schichten sich normal verhielten. Ebenso konnte in den äussersten Antheilen von Blasenschmalz die Reaction erhalten werden. Nach angestellten Versuchen blieb nur die Annahme übrig, dass der oxydirende Einfluss der Luft die Aenderung hervorrief. — Des Weiteren wird die Frage erörtert, ob, wie behauptet worden ist, und warum ranziges Fett Silbernitrat reducire, und ob insbesondere diese Eigenschaft auf einen Gehalt der thierischen Fette an Schwefelverbindungen zurückzuführen sei. Wenn ranziges Fett die Reduction bewirkt, so kann nicht der freien Fettsäure diese Wirkung beiwohnen, da diese nach Chattaway nicht reducirend wird. Ebenso erscheint der Schwefelgehalt der thierischen Fette bisher nicht erwiesen.

Zur *Beurtheilung von Schweineschmalz und dessen Surrogaten* hält P. Soltsien[2]) die beim schnellen Erkalten des bei gelinder Wärme geschmolzenen Schmalzes sich zeigenden *Contractionserscheinungen* für ganz besonders werthvoll. Reines Speckschmalz und reines Schmerschmalz zeigen auf der Oberfläche sehr starke Contractionen, so dass die ganze Probe eine starke Vertiefung in der Mitte aufweist; diese ist keine allmähliche, sondern eine plötzliche, welche ziemlich scharf markirte Ränder hat. Speckschmalz zeigt dabei radiale Structur, während bei Schmerschmalz die Radien durch einen wulstigen, concentrischen Ring unterbrochen sind. Je mehr Zusätze von Baumwollensamenöl und Talg ein reines Schmalz enthält, um so mehr verliert sich die Contraction und

1) Rev. intern. d. fals. 1894, 9.
2) Pharm. Ztg. 1894, 350.

die radiale Structur; die Oberfläche wird glatter, dabei theilweise glänzend, auch wohl marmorirt. — In einer Probe fand sich ausser Talg auch ein bisher anscheinend im Schmalze noch nicht beobachteter Zusatz in geringer Menge, den man sonst nur zu Pomaden zu machen pflegt (der vielleicht auch von dem „Raffinir"-Verfahren zurückgeblieben ist), nämlich — Borax; es empfiehlt sich auch auf diesen bei Schmalzuntersuchungen zu achten. — Im Anschluss hieran bemerkt Verf. noch, dass, wenn man Schmalz in 4 Th. warmem (vorher rectificirten) Amylalkohol löst, dann stark abkühlt und von dem Ungelösten abfiltrirt, man einen Rückstand erhält, der die charakteristischen Erstarrungsformen besonders schön zeigt. — Im Amylalkoholauszug enthält das Schmalzöl aber auch etwa zugesetzte fremde Oele. Die Gantter'sche Reaction (Färbung der Lösung des Fettes in Petroläther, welche durch Schwefelsäure hervorgebracht wird, Fresenius' Ztschr. f. anal. Chemie 1893, p. 303) tritt mit dem Verdunstungsrückstand dieses Auszuges sehr stark ein, auch bei Abwesenheit fremder Oele, woraus zu schliessen ist, dass sie bei einem weichen, viel Schmalzöl enthaltenden Schmalze wohl immer eintreten wird und zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Verwendet man bei Schmalzuntersuchungen immer gleiche Mengen von Fett und Amylalkohol, auf 10 g etwa 40 g, auch gleiche Temperaturen, so lässt die Ermittelung der hierbei ungelöst bleibenden Mengen Vergleiche und Schlüsse zu. —

Nach E. Dieterich[1]) kann die Probe als ein in manchen Fällen ergänzendes Hilfsmittel empfohlen werden. Die Bildungen auf der Oberfläche können aber durch verschiedene Umstände beeinflusst werden. So fand Dieterich Unterschiede zwischen Winter- und Sommerschmalz, zwischen Schmer von Thieren, welche Eichel- oder Körnerfutter erhalten hatten, zwischen Schmalz, welches aus frischem oder einem in der Sommerhitze drei Stunden transportirten Schmer ausgelassen war.

Weiter war von Sch.[2]) der Vorschlag gemacht worden, die Contraction, welche eine bestimmte Gewichtsmenge Schmalz beim Erkalten erleidet, zu messen, indem man das geschmolzene Schmalz in einen Kolben bringt, welcher 100—150 cc fasst und einen 20 cm langen Hals von 5 mm innerem Durchmesser hat, den Kolben in Wasser von 90° C. stellt und bis zu einer am oberen Theile des Halses angebrachten Marke mit dem Schmalz füllt. Nachdem das geschmolzene Fett gleichmässig 90° C. warm geworden ist, lässt man bei 15° C. erkalten. Es ist hierbei nothwendig, den Hals des Kolbens durch Erwärmen mit dem Brenner von dem anhaftenden erstarrten Fett zu befreien, um eine gleichmässige Oberfläche zu erhalten. Nachdem das Schmalz gleichmässig erstarrt ist, bezeichnet man die Stelle des Halses, bis zu welcher es jetzt noch reicht, mit einer Marke und misst dann den Zwischenraum zwischen beiden Marken. Die Entfernung beider beträgt

1) Helfenb. Annal. 1894. 2) Pharm. Ztg. 1894, 414.

bei reinen Fetten mit geringen Differenzen annähernd 9 cm. Reiner Talg zeigt dagegen eine weit geringere Contraction.

E. Dieterich[1]) hat bei der Nachprüfung dieser letzteren Methode den Rauminhalt zwischen den beiden Marken in der Weise festgestellt, dass er aus einer Bürette so lange Wasser hineintropfen liess, bis derselbe ausgefüllt war. Die verbrauchten Cubikcentimeter wurden auf 100 g Fett umgerechnet. Wenn die Zahlen der Mischungen auch im Allgemeinen etwas niedriger sind, als die der beiden selbst ausgelassenen Fette, so zeigen die ersteren unter einander doch zu geringe und die selbst ausgelassenen Fette zu grosse Unterschiede, als dass der Methode besonderer Werth beigemessen werden könnte.

Ueber die *Verwendung des Zeiss'schen Butterrefractometers zur Untersuchung der Fette;* von M. Mansfeld[2]). Schweinefett mittlerer Zusammensetzung zeigt bei 40° C. eine Ablenkung von 50—51° und eine Zunahme der Ablenkung pro — 1° C. von 0,57 Scalentheilen. Während Rindstalg die Ablenkung nur unbedeutend vermindert, wird sie durch Cocosfett bedeutend herabgedrückt. Im Allgemeinen lässt sich ein Zusammenhang zwischen Refraction und Jodzahl dahin constatiren, dass mit steigendem Oleïngehalt beide Zahlen erhöht werden.

E. Späth[3]) hat durch zahlreiche *Untersuchungen von Schweinefett* nachgewiesen, dass das Jodabsorptionsvermögen desselben mit zunehmendem Alter, d. h. nach eingetretener Oxydation, zurückgeht, und zwar ist die Abnahme der Jodzahl dem Säuregrade des Fettes nahezu proportional. So wurde bei Schweinefett, von welchem 100 g 6—8 cc $^1/_{10}$-Normalkalilauge zur Neutralisation brauchten, die Jodzahl um ca. 8—10, bei einem solchen, welches 8—12 cc $^1/_{10}$-Normalkalilauge nöthig hatte, die Jodzahl um 10 bis 14 niedriger gefunden, als bei denselben Fetten im frischen Zustande. — Für werthvoll für die Prüfung von Fetten hält Späth das Refractometer; er beobachtete hierbei folgende Zahlen bei 25° C.: Schweinefett 56,8—58,5, Rindstalg 54,1—55,8, Baumwollensamenöl 67,5—68,8. Darnach ist die Möglichkeit vorhanden, dass man Gemische dieser drei erkennen kann, da bei jener Mischung die Jodzahl im Stiche lassen kann. Bei etwaiger Fälschung des Schweinefettes mit Rindstalg versagt dagegen das Refractometer, da beide Körper beinahe gleiche Ablenkung zeigen. Alte oxydirte Schweinefette zeigen eine grössere Brechung, daher ist hierbei das Refractometer mit Vorsicht anzuwenden; jedoch ist in diesem Falle die Jodzahl niedriger. Verfasser giebt als höchste zulässige Grenze für gutes Schweinefett eine Jodzahl von 63 bis 64 an.

Die *polizeiliche Controle des Verkehrs mit Schweinefett;* von R. Hefelmann[4]). Derselbe veröffentlicht vergleichende Unter-

---

1) Helfenb. Annal. 1894. 2) Forschungsber. Lebensm., Hyg. for. Chem. 1894, I, 68. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, 344. 4) Pharm. Centralh. 1894, 497.

suchungen an 66 Proben mit dem *Zeiss'schen Butterrefractometer,* der Hübl'schen Jodzahlbestimmung und den Proben von Becchi und Welmans und doren Ergebnisse. Das Zeiss'sche Butterrefractometer giebt als optische Vorprüfung von jedem Laien ausführbare, gute Resultate. Seine Anwendung beruht auf der Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens flüssiger oder halbflüssiger Körper mittels der Totalreflection, und das damit erzielte Beobachtungsresultat ist der durch Drehung zweier Prismen bis zum Eintritt jener erreichte Ausschlag eines Zeigers auf einer Scala, deren Eintheilungszahlen zugleich diejenigen für die Beurtheilung der Qualität der Butter sind. Die höchste zulässige Ablenkung soll nach Späth 59, nach Hefelmann 59,6 bei 25° C. sein. Die Hübl'sche Jodzahl ist der Ausdruck der absorbirten Jodmenge in Procenten der angewendeten Fettmenge und gestattet einen Schluss auf den Gehalt an ungesättigten Verbindungen. Die zur Untersuchung gelangten Proben bestanden theils aus notorisch reinen Schweinefetten, theils aus Handelswaaren verschiedener Herkunft. Dem amerikanischen Schweinefette, welches mit den mannigfaltigsten Namen belegt wird, wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und darin auch, wie zu erwarten war, in den meisten Fällen der Zusatz von Pflanzenfetten constatirt. Bei stark ranzigen Schweinefetten ist weder die Jodzahl noch die Refraction zuverlässig; ein Entsäuern mit Soda ist in diesen Fällen nöthig, zu empfehlen aber bei allen optischen und chemischen Untersuchungen, um den störenden Einfluss der freien Säuren zu beseitigen. — Die Bestimmung der Jodzahl führt Verf. in folgender Weise aus: Abwägen von 0,5 g Schweinefett, Lösen mit 20 cc Chloroform, Zusatz von Hübl'scher Jodlösung (mindestens 30 % Jodüberschuss), 24stündige Einwirkung im Dunkeln. Titerstellung der Hübl'schen Jodlösung: Blinder Versuch unter genau gleichen Bedingungen. Austitrirung nach Ende der Versuchsdauer, Titerstellung der Thiosulfatlösung: nach Volhard mittels $K_2Cr_2O_7$ oder mittels chemisch reinen Jods, nach C. Meineke (Ph. C. 33, 581) dargestellt. Resultate unter diesen Umständen genau; selten um über 0,1 % abweichend. Nur bei trocknenden Oelen verwendet H. 100 % Jodüberschuss, den Holde fälschlich für alle Fette und Oele verlangt.

G. Halphen[1]) schlägt vor, zur *Beurtheilung des Schweineschmalzes* die festen und die flüssigen Fettsäuren von einander zu trennen und die Hübl'sche Zahl beider getrennt zu bestimmen. Dazu werden 10,0 g der aus dem zu untersuchenden Fette dargestellten Fettsäuren in ein 250 cc fassendes Glas gebracht und mit 200 cc Schwefelkohlenstoff übergossen. Nach vollzogener Auflösung werden 5,0 g Zinkoxyd hinzugefügt. Nachdem das Ganze sechs Stunden hindurch häufig geschüttelt, wird durch Filtration der unlösliche Antheil vom löslichen getrennt, der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus der Waschflüssigkeit (ca.

1) Journ. de Pharm. et de Chim.; durch Pharm. Ztg. 1894, 662.

350 cc) der Schwefelkohlenstoff in einem tarirten Gefässe abdestillirt. Der Rückstand wird im Trockenschrank eine Stunde lang auf 90° erwärmt und zuletzt der Schwefelkohlenstoffdampf durch einen Luftstrom entfernt. Bei der Wägung erhält man die Quantität der Zinksalze, welche aus den flüssigen Fettsäuren gebildet wurde. Eine höchst beachtenswerthe Wahrnehmung ist die, dass hierbei die von reinem Schweineschmalz, sowie von Rind- und Hammeltalg und von Gemischen dieser gebildeten Zinksalze kaum bräunlich, diejenigen von Baumwollsamenöl und solches enthaltenden Gemischen hingegen von orangerother Farbe sind. Soweit die Untersuchungen, welche Halphen in Gemeinschaft mit Bishop ausgeführt hat, bis jetzt reichen, hat diese Beobachtung nicht getäuscht. Sie würde eine sehr charakteristische und wegen der Deutlichkeit der Färbung ohne Zweifel sehr brauchbare Reaction für die Untersuchung von Fetten aller Art auf Vermischung mit Baumwollensamenöl abgeben.

Zum *Nachweis thierischer Membranen im Schweineschmalz* werden nach E. Dieterich[1]) 10 g Fett geschmolzen, durch ein trockenes Filter filtrirt und ein etwaiger Rückstand auf dem Filter mit Petroläther ausgewaschen. Eine geringe Menge des ausgewaschenen Rückstandes bringt man mit einem Tropfen Paraffinöl auf einen Objectträger und sucht sie unter dem Mikroskop zu charakterisiren.

Wachs.

Zur *Prüfung des Bienenwachses* lieferte L. F. Kebler[2]) einen Beitrag. Die Untersuchung ergab das höchst interessante Factum, dass in zwei amerikanischen Sorten, welche zweifellos Stearinsäure usw. enthielten, der Schmelzpunct und das specifische Gewicht mit denen unverfälschten Wachses übereinstimmten; die Fälschung war also mit grosser Geschicklichkeit vorgenommen. Der Schmelzpunct des reinen Bienenwachses liegt zwischen 62° und 64° und wird am besten bestimmt, indem man den Quecksilberbeutel eines Thermometers durch Eintauchen in geschmolzenes Wachs mit einer dünnen Schicht überzieht und nun die Temperatur feststellt, bei welcher das Bienenwachs als geschmolzener Tropfen an dem in warmes Wasser getauchten Thermometer hängt. Durch Carnaubawachs, Stearinsäure, gewisse Mineralwachsarten und Paraffine wird der Schmelzpunct erhöht. China-Wachs, vegetabilisches Wachs, Cetaceum, Cacaobutter, Harz, Talg, andere Fettsäuren und Paraffin erniedrigen ihn. Wiederum andere beeinflussen ihn nicht. Das specifische Gewicht liegt zwischen 0,960—0,973 und ist gleich dem eines verdünnten Alkohols, der das Wachs in der Schwebe hält. Harz, Carnaubawachs und einige Mineralwachsarten erhöhen dasselbe, Paraffin vermindern es. Zur Bestimmung des Säuregehaltes sind 0,01 g bis 0,021 g Aetzkali für 1,0 g reines Bienenwachs erforderlich. Titrirt wird in alkoholischer

1) Helfenb. Annal. 1894.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 585; Apoth. Ztg. 1894, 230.

Lösung mit Phenolphtaleïn als Indicator. Die Gegenwart von Harz und Stearinsäure erfordert mehr, die von Carnauba- und Mineralwachs, Cacaobutter, Paraffin und Cetaceum weniger Alkali. Ohne Einfluss bleiben China-, Japan- und vegetabilisches Wachs. Die Ester werden bestimmt durch Verseifung mit Aetzkali in alkoholischer Lösung und darauf folgende Zurücktitrirung des unverbrauchten Alkalis; 1,0 g reines Bienenwachs verlangt zur Verseifung 0,073—0,076 Aetzkali. Carnaubawachs modificirt das Resultat nicht, während China-, Japan- und vegetabilisches Wachs, Cacaobutter und Talg mehr Alkali verlangen. Jod wird vom Wachs zu 8—11 % chemisch gebunden. Gebleichtes oder ähnlich behandeltes Wachs weicht darin natürlich sehr ab. Paraffin, Mineralwachs und Stearinsäure drücken den Procent-Gehalt herab und Cacaobutter, Harz und Talg erhöhen ihn. China-, Japan-, Carnauba- und vegetabilisches Wachs beeinflussen den Procent-Gehalt nicht wesentlich. Die zuverlässigsten Anhaltspuncte liefern sowohl die Bestimmung der durch Verseifung erhaltenen Alkohole, wozu das fragliche Wachs mit Aetzkali geschmolzen und dann 2 Stunden auf 250° erhitzt und die Menge des dabei sich bildenden Wasserstoffs bestimmt wird: 53,0—57,5 cbm (0° und 760 mm) von 1,0 g reinem Wachs, als auch die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe durch ätherische Extraction der nach der Wasserstoffentwicklung verbleibenden Kalischmelze. Sie betragen 12,5—14,5 % des Bienenwachses.

A. Kremel[1]), welcher ebenfalls über die *Prüfung des Bienenwachses* berichtet, hat ein weisses Bienenwachs untersucht, welches nach der Hübl'schen Titrirmethode geprüft die Säurezahl 21,8, die Esterzahl 80 besass und ein spec. Gewicht von 0,951 hatte, also allenfalls als ein reines Bienenwachs hätte angesprochen werden können. Wurde das Wachs jedoch mit heissem Alkohol behandelt, so liess sich ein grosser Gehalt an Stearinsäure feststellen. Das Wachs erwies sich also als verfälscht. Die richtigen Zahlenverhältnisse waren durch geschickte und sorgfältige Auswahl der Einzelkörper, aus denen das Gemisch bestand, erreicht worden. Kremel hat durch Mischen von Japanwachs, Ceresin, Stearinsäure und Talg ein „künstliches" Wachs hergestellt, welches dem verfälschten Product ausserordentlich ähnlich war. Es hatte das spec. Gewicht 0,954, die Säurezahl 20, Esterzahl 73 und den Schmelzpunct 60—64°. Es kann also hieraus der Schluss gezogen werden, dass die Hübl'sche Methode allein nicht hinreicht, um sich über die Unverfälschtheit eines Bienenwachses zu versichern. Kremel hat das verfälschte Wachs sodann noch nach der Methode von Benedikt und Mangold (Aufschliessen des Wachses mit KOH, Abscheidung der Fettsäuren mit Mineralsäure, Auswaschen derselben mit Wasser und Titriren mit Alkali) geprüft. Das ge-

1) Vortrag auf der 66. Vers. Deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894. Referate in Apoth. Ztg. 1894, 751; Pharm. Centralh. 1894, 596; Pharm. Ztg. 1894, 677; Zeitschr. d. allg. Oesterr. Apoth. V. 1894, 626.

fälschte Wachs ergab hierbei die Gesammtsäurezahl 61, während reines Bienenwachs die Zahl 92 haben muss. Wurde jedoch das „künstliche“ Wachs mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so liess sich noch eine Esterzahl (25) feststellen. Nach Benedikt und Mangold soll eine Esterzahl nicht gefunden werden, was jedoch Kremel sowohl wie auch Eugen Dieterich bestreiten. Kremel hat Bienenwachs, Japanwachs und seine Wachsmischung nach der Benedikt-Mangold'schen Methode sowie mittels des Butterrefractometers geprüft. Das Gesammtergebniss seiner Untersuchungen fasst Verf. in folgende Sätze zusammen:

1) die Hübl'sche Verseifungsprobe allein reicht nicht hin, um die Reinheit der Wachsprobe zu erweisen;

2) neben der Probe nach Hübl ist stets noch die Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzunehmen, sowie qualitativ auf Stearin, Harz und Japanwachs zu prüfen;

3) Die Prüfung nach Hübl ist der Methode von Benedict-Mangold vorzuziehen, da letztere zeitraubender ist und nach den bisherigen Erfahrungen wenig übereinstimmende Resultate giebt;

4) die refractometrische Prüfung des Bienenwachses kann höchstens grobe einfache Fälschungen mit Ceresin oder Japanwachs aufdecken, wohingegen geringe oder combinirte Fälschung durch diese Untersuchungsmethode unentdeckt bleibt.

M. Mansfeld[1]) erörterte die *Criterien der Echtheit des Wachses,* die *Methoden der Untersuchung* sowie die *Art der Verfälschungen* und betonte die Nothwendigkeit einer häufigen Untersuchung des Wachses angesichts der zahlreichen Verfälschungen. Die österreichische Pharmakopöe bietet für die Untersuchung nur vollkommen unzureichende Handhaben; die Prüfung müsse vielmehr auf durchaus wissenschaftlicher Basis durchgeführt werden. Dieselbe umfasst in allen Fällen die Bestimmung der Säure- und Aetherzahl nach Hübl, eventuell die Bestimmung der Jodzahl. In speciellen Fällen ist die quantitative Prüfung auf Stearinsäure, die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe nach Buisine, wozu Mansfeld eine vereinfachte Modification angiebt, die Ermittelung eines Talgzusatzes nothwendig, endlich der qualitative Nachweis eventuellen Harzzusatzes. Zur Bestimmung eines Talgzusatzes werden 10—20 g Wachs verseift, die Seife in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, dann wird die Mutterlauge abfiltrirt, diese und der erste Antheil des Waschwassers neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zum Erscheinen einer Salzkruste abgedampft. Nun wird der Rückstand mit starkem Alkohol aufgenommen, abfiltrirt, das Filtrat mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Aether vermischt und von der geklärten Flüssigkeit der Alkohol und Aether abdestillirt. Der Rückstand im Kolben wird getrocknet und gewogen, nöthigenfalls das Glycerin noch mittels der Dichromat-Methode bestimmt.

Jean[2]) verfährt bei der *Analyse eines Gemisches aus Wachs, Paraffin, Stearin und Stearinsäure* wie folgt: Zuerst bestimmt man die Stearinsäure, indem man 3—4 g des Gemisches mit 60 cc

1) Vortr. auf der 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte; Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Vereins 1894, 698. 2) durch Pharm. Ztg. 1894, 718.

96 %igen Alkohols kocht. Nach dem Erkalten titrirt man mit Zehntelnormalalkali, indem man Phenolphtaleïn als Indicator verwendet. Es entspricht 7,8 cc Zehntelnormalalkali = 1 g Stearinsäure. Darauf bestimmt man die Myricinsäure und das Paraffin dadurch, dass man zu der bei I erhaltenen Flüssigkeit 3—4 cc 50 %iger Natronlauge hinzufügt und am Rückflusskühler bis zur vollständigen Verseifung erhitzt. Nachdem man nach dem Abkühlen den Alkohol abdestillirt hat, trocknet man die mit trocknem Sande vermischte Masse bei 100° und extrahirt mittels Chloroform das Paraffin und die Myricinsäure. Da auch Myricylalkohol in das Chloroform mit übergeht, trennt man diesen vom Paraffin dadurch, dass man das Chloroform abdestillirt, den Rückstand bei 100° trocknet und wiegt. Um den Myricylalkohol zu esterificiren, erhitzt man einen gewogenen Theil des Rückstandes im Kolben eine Stunde lang mit 4—5 cc Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Das Product bringt man in ein in $^1/_{10}$ cc graduirtes Rohr von mindestens 10 cc. Dieses Rohr erhitzt man im Wasserbade auf 90°, verschliesst und schüttelt tüchtig um. Nachdem die Essigsäure sich geklärt hat, kann man das Volumen des in Essigsäure ungelösten Paraffins ablesen. 1 g Paraffin entspricht 1,35—1,40 cc. Wenn man nun die gefundene Menge Paraffin von dem vorher bestimmten Gewichte des Chloroformrückstandes abzieht, so erhält man die Quantität der von Chloroform gelösten Wachsbestandtheile. Zur Bestimmung des Stearins löst man die Seife in heissem Wasser, zersetzt mit verdünnter Salpetersäure und titrirt im neutralen Filtrate unter Zufügung von Bleiacetat das Glycerin mit Kaliumdichromat. Es entsprechen 5 Th. Glycerin 95 Th. Stearin. Nach dieser Methode bestimmt man also die Stearinsäure durch Titration, das Paraffin aus dem Volumen des in Essigsäure nicht gelösten Theiles, die Myricinsäure durch Subtraction der Paraffinmenge von dem in Chloroform nicht gelösten Theile, das Stearin durch die Glycerinbestimmung und aus der Differenz die übrigen Wachsbestandtheile.

Fleisch und Fleischpräparate.

Ueber den *Einfluss des Salzes auf die Producte des Pökelns;* von A. W. Poehl[1]).

Ueber die *alkalische Reaction einiger conservirter Fleisch- und Fischpräparate* berichtete E. Utescher[2]). Conservirter Hummer in Dosen zeigte schwach alkalische Reaction, ohne dass der Büchseninhalt verdorben war, doch wurde durch die alkalische Flüssigkeit Zinn von der Büchsenwandung gelöst. Um dies zu vermeiden, wurden die Blechbüchsen innen mit Pergamentpapier ausgelegt. Gepökelter und geräucherter Schinken reagirte stets alkalisch; auch der Fleischfarbstoff unterliegt, wie die spektroskopische Prüfung erwies, bei dem Pökelprocess Veränderungen. Hamburger Rauchfleisch reagirte ebenfalls alkalisch, ebenso Sar-

1) Journ. med. Chem. u. Pharm. 1894, 57; Chem. Ztg. 1894. Rep. 131.
2) Apoth. Ztg. 1894, 765.

dellen und Matjesheringe, ohne verdorben zu sein. Der bei 2 bis 3° gepökelte Schinken hat andere Eigenschaften als der bei 8—10° gepökelte; ersterer ist „salzhart", letzterer zart.

Ueber eine *fuchsinähnliche Bakterienfärbung des Fleisches* berichtet Bordoni-Uffreduzzi [1]). Ueberreste eines gekochten Huhnes waren fuchsinroth gefärbt. Die Untersuchung ergab, dass die rothe Farbe durch die Entwickelung des Bacillus prodigiosus verursacht worden war. Der Farbstoff des Bacillus prodigiosus hat verschiedene Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Fuchsin gemein; er ist löslich in Alkohol und Wasser und fixirt sich aus wässeriger Lösung beim Kochen auf weisser Wolle. Er unterscheidet sich vom Fuchsin dadurch, dass er durch Alkalien nicht verändert wird und sich auch in alkalischer Lösung auf der Wolle fixirt, und dass er durch Mineralsäuren nicht entfärbt, sondern noch lebhafter gefärbt wird.

Einen *Beitrag zur Untersuchung von Fleischconserven* (Nachweis von Pferdefleisch) lieferte Hasterlik [2]).

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Jungers [3]) soll die Gestalt der Fettzellen zum *Nachweis des Pferdefleisches* geeignet sein. Die Fettzellen der verschiedenen Schlachtviehgattungen zeigen in ihrer äusseren Form bestimmte Unterscheidungsmerkmale, welche bei denen des Pferdes besonders charakteristisch sind. Zum Nachweise genügen auch die im scheinbar ganz fettfreien Fleische vorhandenen Fettzellen, da sie die gleiche Beschaffenheit zeigten. Auch in Fleischgemengen und daraus bereiteter Wurst war das Pferdefleisch an diesem Merkmale bestimmt zu erkennen. Bei gekochten und gebratenen Würsten ist der Nachweis schwieriger; erst nach völligem Erkalten und nur bei Entnahme der Proben aus der Mitte der Würste ist die Möglichkeit der Erkennung gegeben. Zu vergleichenden Untersuchungen werden schwache Vergrösserungen empfohlen. Worin die Besonderheit in der äusseren Form der Pferdefettzellen besteht, ist nicht mitgetheilt.

Beiträge zum *chemischen Nachweis von Pferdefleisch* lieferten Bräutigam und Edelmann [4]) im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (s. Jahresber. 1893). Die Verf. haben eine grosse Anzahl von Fleischarten in verschiedenen Zubereitungsformen, ferner Würste, Fleischwaaren u. s. w. untersucht und ihre früheren Angaben bestätigt gefunden. Zur Prüfung auf das Vorhandensein von Stärke empfiehlt es sich, eine kleine Menge des Materials im Reagensglase mit Wasser 5—10 Minuten lang zu kochen und nach dem Erkalten mit Jodlösung zu versetzen. Bei Anwesenheit von Stärke in den Fleischwaaren, die bei Würsten entweder in Gestalt von Mehl oder Semmeln direct zugesetzt oder aus den angewendeten Gewürzen herstammen kann, ist das von den Verfassern angegebene Verfahren nicht anwendbar, da hierbei die

1) Hyg. Rundschau 1894, IV. 12. 2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I. 127 (s. auch Jahresber. 1893). 3) Hyg. Rundschau 1894, 140. 4) Pharm. Centralh. 1894, 115.

Stärke zum Theil in Dextrin umgewandelt wird, welches ebenfalls mit Jod reagirt. Bei Anwesenheit von Stärke verfährt man wie folgt: Man übergiesst die zerkleinerte Fleischwaare mit Wasser, erwärmt die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade, filtrirt, dampft das Filtrat, welches reichliche Mengen Stärke gelöst enthält, auf ein Drittel Gewicht der verarbeiteten Fleischmasse ein und setzt das zwei- bis dreifache Volum Eisessig hinzu. Nach längerem Stehen setzt sich die Stärke in Flocken ab, die man abfiltrirt. In einem Theil des Filtrats überzeugt man sich durch die Jodprobe von der Abwesenheit der Stärke und führt dann die Glykogenprobe mit Jodwasser aus; ist noch Stärke vorhanden, so hat man noch mehr Eisessig zuzusetzen und längere Zeit stehen zu lassen. — Um kleine Mengen Glykogen, wie sie sich z. B. in den Pferdeschinken finden, nachzuweisen, wird das Fleischpräparat ohne Kalizusatz 5—6 Stunden mit Wasser gekocht, das Extract eingedampft, die Eiweisskörper mit Salpetersäure entfernt und hierauf das Glykogen durch absoluten Alkohol ausgefällt. Das Glykogen wird auf einem kleinen Filter gesammelt, in wenigen Tropfen heissen Wassers gelöst und durch die Jodprobe nachgewiesen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass auch das Fleisch der anderen Schlachtthiere kleine Mengen Glykogen enthält. Am Schlusse ihrer durch 90 Untersuchungsbeispiele belegten Mittheilungen machen Verfasser darauf aufmerksam, dass Objecte, welche mit Semmel bestreut, versetzt oder paniert sind, stets Dextrin enthalten, dessen Trennung vom Glykogen bei der engen Verwandtschaft beider Kohlehydrate bisher leider noch nicht gelungen ist.

Wurstuntersuchungen. Nach Feststellungen im chemischen Staatslaboratorium in Bremen enthielten 6 *Mettwürste* kleine Mengen Stärke, 1 Schinkenwurst und 2 andere Würste waren mit Carmin gefärbt, 2 Paar Würstchen enthielten Pferdefleisch. — Th. Dieterich[1]) fand eine *„Mortadella“* genannte Wurstsorte mit Carmin gefärbt; auch ein Conservesalz, welches das Fleisch röthen sollte, enthielt Cochenille.

Die *Somatose* ist ein aus Fleisch hergestelltes, leicht lösliches, stickstoffhaltiges Nährmittel, das frei von ursprünglichem Eiweiss ist und die Stickstoffbestandtheile fast ausschliesslich in Form von Albumosen enthält. M. Mansfeld[2]) fand folgende *Zusammensetzung der Somatose:* Wasser 15,25, Asche 4,20, Phosphorsäure (P_2O_5) 0,096, Gesammtstickstoff-Substanz 77,15, bestehend aus Albumose 73,85 und Pepton 2,76%.

Nach Mittheilungen von H. Hildebrandt[3]) kommt den *Albumosen* ein grösserer Nährwerth zu als den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Fleisches, wohl aus dem Grunde, weil sie als solche zur Resorption gelangen, ohne der Einwirkung des Pankreas und der Fäulniss zu unterliegen.

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 10. 77.
2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. V. 574.
3) Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, 180.

Somatose vermag nach Stoffwechselversuchen von Riegel[1]) nicht nur eine äquivalente Menge Fleisch zu ersetzen, sondern ist demselben sogar noch etwas überlegen; sie kann den Eiweissbedarf des Körpers vollkommen ersetzen und wird gut vertragen, erzeugt namentlich keine Durchfälle.

Albumose- und Peptonpräparate sind nach Versuchen von R. Neumeister[2]) als Nährmittel für Kranke entbehrlich und zwecklos, bei dauerndem Gebrauch in grösseren Mengen sogar schädlich.

Procentgehalt der Albumosen und Peptone verschiedener Fleischpräparate, berechnet auf Trockensubstanz; von F. Goldmann[3]).

Zur Analyse der Peptone schlägt A. de Mayer[4]) folgendes Verfahren vor:

20 g trockenes Pepton werden in dest. Wasser gelöst, und die Lösung auf 100 cc aufgefüllt, liegt flüssiges oder eingedicktes Pepton vor, so bringt man die Lösung auf einen annähernden Gehalt von 20 %. Mit dieser Lösung werden zunächst Vorproben gemacht: 1. Lässt dieselbe einen unlöslichen Bodensatz erkennen, so sammelt man denselben auf einem tarirten Filter, wäscht aus, trocknet bei 105° und wägt. Die Waschwasser sind nicht mit der ursprünglichen Flüssigkeit zu vereinigen. 2. Vermittelst Kaliumferrocyanat in essigsaurer Lösung prüft man auf Gegenwart von Albumosen (kein Niederschlag) und auf Säure-Albumine (weisser Niederschlag). 3. Werden Gelatine, Albumosen und Säurealbumine durch einen Ueberschuss von kryst. schwefelsaurem Ammonium gefällt (bei 50°), so giebt sich in dem Filtrate das von Kuhne definirte echte Pepton auf Zusatz einer kaltbereiteten Lösung von Aetzkali + Spuren von $CuSO_4$ (Biuretreaction) durch eine rosa Färbung zu erkennen. 4. 10 cc der Lösung werden auf dem Wasserbade verdampft und nach dem Trocknen bei 105° bis zum constanten Gewicht der Gehalt an festen Stoffen bestimmt. 5. Ermittelung der Gesammtmenge des Stickstoffs in weiteren 10 cc der Lösung nach Kjeldahl. 6. Der bei 4 erhaltene Rückstand wird verascht und das Gewicht der bleibenden mineralischen Substanzen festgestellt.

Zur Ausführung der quantitativen Analyse nimmt man zwei, nöthigenfalls filtrirte Proben von je 10 cc der ursprünglichen Lösung und fällt jede mit 200 cc Alkohol von 95°. Die Niederschläge können alsdann enthalten: 1. Albuminpepton (da dieses in Alkohol von 95° etwas löslich ist), 2. normale Extractivstoffe des Fleisches (Kreatin, Xanthin etc.), 3. Mineralsalze, 4. Zersetzungsproducte der Gelatine (Alanin, Amido-Buttersäure etc.), 5. Zersetzungsproducte der Albumine (Leucin, Tyrosin etc.).

Auf die Ausführung der quantitativen Analyse in ihren Einzelheiten muss auf die Arbeit selbst verwiesen werden.

Ueber *Peptone;* von P. F. A. Rudnick[5]). Darstellung und Eigenschaften der verschiedenen Peptone: 1. Pepsin-Peptone, 2. Pankreas-Peptone, 3. Durch vegetabilisches Pepsin bereitete Peptone, 4. Fleischlösungen, erhalten durch überhitzten Dampf.

Zur *quantitativen Bestimmung der Peptone* nach U. Dutto[6]) werden durch Kalium-Wismuthjodidlösung die Peptone vollkommen gefällt; der orangeroth gefärbte Niederschlag ist im Ueber-

1) Pharm. Centralh. 1894, 370. 2) Deutsch. Medic. Wochenschr. 1893, No. 36. 3) Pharm. Post 1894, 1. 4) Journ. d. Pharmac. d'Anvers 1894, 12; Apoth. Ztg. 1894, 650. 5) D. Amer. Apoth. Ztg. 1894, 116. 6) Pharm. Centralh. 1894, 636.

schuss des Reagens unlöslich. Man lässt den Niederschlag 12 bis 24 Stunden absitzen, sammelt ihn dann auf einem Filter, wäscht mit Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, aus und trocknet den Niederschlag unter der Luftpumpenglocke. Alsdann bestimmt man in dem Niederschlag das Wismuth als Oxyd oder besser in metallischem Zustande; 0,141 bis 0,147 g Wismuth entspricht 1 g Pepton.

Zur *Bestimmung von Gelatine und Eiweiss neben Pepton* benutzt E. Beckmann[1]) die Eigenschaft der Gelatine, durch Eindampfen mit Formaldehyd vollkommen unlöslich zu werden. Dasselbe Verhalten zeigt das lösliche Eiweiss, während Pepton durch Formaldehyd nicht in diese unlösliche Form übergeführt wird, sodass hierin die Möglichkeit zur quantitativen Trennung von Pepton und Eiweiss gegeben ist. Verf. verfährt wie folgt:

Bei der Untersuchung von Fleischextract prüft man die Lösung desselben zunächst auf Eiweiss und bestimmt dieses gegebenenfalls durch Fällen mit einer Säure. Alsdann versetzt man einen anderen Theil der Fleischextractlösung mit Formalin, dunstet die Mischung auf dem Wasserbade ein, kocht den Rückstand kurz mit Wasser auf, sammelt das Unlösliche auf einem Gooch'schen Tiegel, wäscht mit Wasser und trocknet bei 100°. Bei Gegenwart von Eiweiss ist dieses von dem Gewicht des Rückstandes abzuziehen; man erhält dann das Gewicht der Gelatine. Aus dem Filtrat kann das Pepton u. s. w. durch Tannin oder Phosphorwolframsäure gefällt werden. 1 g Liebig's Fleischextract gab mit Formalin behandelt nur 0,005 g unlöslichen Rückstand; aus dem Filtrat wurden 0,7205 g Tanninfällung erhalten. 1 g Fleischextract + 0,1 g Handelsgelatine gaben 0,1026 g unlöslichen Rückstand und 0,7295 g Tanninfällung.

Beckmann hofft, nach dem vorstehenden Verfahren auch den Nachweis eines Zusatzes von Gelatine oder Albumin zu Wurstwaaren führen zu können; er beabsichtigt, das Verhalten der verschiedenen Modificationen der Eiweisskörper, namentlich auch der Halbpeptone (Propepton, Albumosen u. s. w.) gegen Formalin zu studiren und das Verfahren weiter auszubilden.

Studien über das *südamerikanische Fleischextract und Fleischpepton* veröffentlicht E. Kemmerich[2]). Dieselben führten entgegen der allgemeinen Ansicht zu dem Ergebnisse, dass das Fleischextract nicht der Hauptsache nach aus Extractivstoffen des Fleisches mit wenig Pepton, Leim nnd Eiweisskörpern nebst Dextrin und gummiartigen Stoffen besteht, sondern umgekehrt zu etwa 30% aus Eiweisskörpern, Albumosen und Pepton, zu 20% aus sogenannten Nährsalzen, 18% aus Wasser und 25% aus Extractivstoffen nebst einigen Procenten Glykogen, Inosit, Fett, Ammoniak und zersetztem Zucker. Das Fleischpepton hingegen, wie es in den Kemmerich'schen Fabriken dargestellt wird, enthält nahezu doppelt soviel Eiweisskörper, Albumosen und Pepton, hingegen halb soviel Salze und Extractivstoffe wie das Extract. Will man also Speisen und Suppen würzen, so ist das

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. I. 423.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. XVIII. Heft 5 u. 6.

Fleischextract, als an aromatischen Stoffen reicher, vorzuziehen. Dagegen ist zum Zwecke der Ernährung, des Ersatzes oder der Ersparniss von Eiweisskörpern das Pepton weit überlegen.

Bovril ist eine neue Sorte Fleischextract, welche nach Untersuchung von Th. Dietrich[1]) feingehacktes Fleisch enthält und nur zu 40—50% einem guten Fleischextract entspricht, während der Rest aus Leim, Bindegewebe, Fleischfibrin und Fleischeiweiss besteht. Wegen des hohen Wassergehalts dürfte das Bovril keine grosse Haltbarkeit besitzen.

Wyeth's Rindfleisch-Saft ist frei von Conservirungsmitteln und enthält die eiweissartigen Bestandtheile des Rindfleisches in dem Zustande, in welchem sie in dem frisch ausgepressten Rindfleischsafte vorkommen. Unter dem Spektroskope zeigt eine verdünnte Auflösung zwei Absorptionsstreifen, wie solche für frisches Blut oder Hämoglobin bezeichnend sind. Die Flüssigkeit verliert diese Eigenschaft jedoch, sobald sie gekocht wird, wobei dann die geronnenen Eiweissbestandtheile eine blutrothe Färbung annehmen. Das Präparat enthält: Wässerige Bestandtheile 44,87%, organische Stoffe 38,01%, mineralische Stoffe 17,12%. Die organischen Stoffe enthalten 4,57% Stickstofftheile, die mineralischen bestehen grösstentheils aus gewöhnlichem Kochsalz und aus natürlich löslichem phosphorsaurem Salz.

Essence of Beef von Brand u. Co.[2]) in London ist ein zur Gallertform eingedickter Fleischsaft, fast farblos, von angenehmem, bouillonartigem Geruch und Geschmack, er enthält die Bestandtheile des ausgepressten Fleischsaftes in condensirter Form und ist sterilisirt.

Fluid Beef Johnston's ist nach Janke[3]) wie folgt zusammengesetzt: Wasser 36,09, Organische Substanz 51,51, Asche 12,40, Kochsalz 8,58, Stickstoffsubstanz 41,06, in 80%igem Alkohol Lösliches 17,00, in Wasser Lösliches 69,29, in Wasser Unlösliches 30,71%.

Nutrin von I. E. Stroschein[4]) in Berlin, ein neues Nährpräparat, ist ein staubfeines, bräunlichgelbes, etwas salzig und angenehm nach Fleisch schmeckendes Pulver, das unbegrenzt haltbar ist. 1 Theil desselben soll sämmtliche Nährstoffe aus mehr als 4 Theilen Muskelfleisch enthalten. Das Nutrin enthält 83,5% Eiweiss, 6,1% Fett, 4,9% Nährsalze des Fleisches und 5,5% Wasser.

Ueber eine *im Fleisch gefundene infektiöse Bakterie. Ein Beitrag zur Lehre von den sog. Fleischvergiftungen*; von Fr. Barenau[5]).

Untersuchung auf Ptomaïne aus Veranlassung einer Fleischvergiftung; von A. H. Pareau und J. J. Hofmann[6]). Die Verf. isolirten aus 240 g des betreffenden Fleisches eine kleine Menge einer Substanz, die mit Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Quecksilberchlorid, Tannin und Goldchlorid Niederschläge gab und, Fröschen eingespritzt, bei diesen Vergiftungserscheinungen hervorrief.

Ueber eine *Fleischvergiftung* berichtete auch Poels[7]).

Ueber die Zusammensetzung von vier Caviarsorten (Alaska, Astrachan, Holland, Ural) berichtete Janke[8]). Bestimmt wurden: Wasser, Fett, Stickstoffsubstanzen, Asche, Kochsalz.

Maljean[9]) berichtet über die *Analyse von Sardinen*, welche ohne Zugabe von Oel oder Sauce in Weissblechbüchsen dem Appert'schen Verfahren unterworfen und verlöthet worden waren.

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg., Waarenk. 1894, 77. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, 119. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 11. 4) Pharm. Centralh. 1894, 180. 5) Arch. d. Hyg. 1894, 242. 6) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894. Juni; Auszug in Apoth. Ztg. 1894, 574. 7) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 374. 8) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 40. 9) Rev. intern. des falsif. 1894, 133.

Die Analyse ergab: Wasser 57,50, Fett 8,07, Stickstoffkörper 28,40, Asche 6,03 %.

Die *rothe Färbung der Oelsardinen* wird nach Auché[1]) durch einen chromogenen Bacillus bedingt, welcher sich auf den Sardinen in ungeheurer Menge vorfinden kann, bevor dieselben durch kochendes Oel conservirt werden. Der Bacillus ist von dem Bacillus prodigiosus verschieden und für Tauben und Hunde nicht pathogen. Rothgefärbte Sardinen müssen aber doch beanstandet werden, weil sie gleichzeitig die Erscheinungen der Fäulniss erkennen lassen.

Erkennung frischer Heringe. Unter der Bezeichnung „frische Matjesheringe" werden häufig nicht frischgefangene, sondern aus dem vorigen Jahre stammende ältere Heringe verkauft, die durch entsprechende Vorbereitung, wie Einlegen in Milch und Sardellenlake, aufgefrischt worden sind. Bei diesen ist die Linse im Auge undurchsichtig, bei den neuen Heringen dagegen durchsichtig[2]).

Zur *Frage der Vergiftung mit Fischgift;* von W. S. Klimenko[3]).

Ueber Fischgifte; von J. Pohl[4]).

Conserven.

Conservirungsmittel.

Eine längere, sehr lesenswerthe Abhandlung über *Conserven* hat M. Issleib[5]) veröffentlicht.

Zur *Bestimmung der Salicylsäure in Nahrungsmitteln (Conserven)* verwendet Mc Elroy[6]) die Destillation mit Wasserdampf. Die Salicylsäure sammelt sich in den letzten Partien des Destillats. Am besten ist es, die zu untersuchende Substanz zu trocknen, zu pulverisiren und mit verd. Schwefelsäure zu einem dicken Brei anzurühren, welcher sodann mit Aether extrahirt, das Extract zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und destillirt wird.

Vier im chemischen Staatslaboratorium in Bremen untersuchte Proben *Stangenspargel-Conserven* enthielten in 1 Liter Brühe mehr als 10 mg schweflige Säure; sie wurden daher beanstandet. Andere Gemüse-Conserven waren frei von Kupferverbindungen und Conservirungsmitteln. Amerikanische Schnittäpfel enthielten Zink, die amerikanischen Rundäpfel nur geringe Mengen Zink[7]).

Die Zusammensetzung von *Suppenconserven* (Nr. 1 von Kronberger in Budapest, Nr. 2 und 3 von Eisler & Co., Nr. 4 von der I. Wiener Braunmehl-Conserven-Fabrik, Nr. 5 Erbswurst von R. Wagner & Co.) hat M. Mansfeld[8]) festgestellt.

Der *Zinkgehalt der amerikanischen Ringäpfel* ist nach R.

1) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1894, 135. 2) ebenda 180. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 389. 4) Apoth. Ztg. 1894, 276. 5) Apoth. Ztg. 1894, 682, 689, 701, 717. 6) durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 160. 7) Zeitschr. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 40. 8) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. V. 1894, 574.

Hefelmann[1]) nicht auf das Trocknen über zinkhaltigen Horden zurückzuführen, sondern auf eine Tränkung der Aepfel mit einem bleichenden Zinksalz. Verf. hat im Laufe des Jahres 1893 und Anfang 1894 15 Proben garantirt zinkfreier amerikanischer Aepfel geprüft, von denen 11 Zink aufwiesen, und zwar in Mengen von weniger wie 10 mg bis 106 mg pro kg. Da der Nachweis nicht immer leicht gelingt, und sehr verschiedene Resultate von einzelnen Chemikern gefunden worden sind, empfiehlt Hefelmann eine besondere Methode.

Zur *Untersuchung der amerikanischen Ringäpfel auf Zinkgehalt* muss die Probeentnahme sehr umsichtig erfolgen. Man nehme aus jeder Kiste von verschiedenen Stellen mehrere Ringe, zerschneide dieselben mit der Scheere in kleine Stückchen, mische sie gut durcheinander und nehme hieraus die zur Analyse erforderliche Menge (30 bis 50 g). Bezüglich der Untersuchung der amerikanischen Ringäpfel auf Zink hält F. Filsinger[2]) das Verfahren von Hefelmann für zu umständlich. Nach Filsinger ist es nicht unbedingt erforderlich, die organische Aepfelmasse zu zerstören, sondern man kann unter Umständen den salzsauren Auszug direct verwenden; man stumpft die Salzsäure durch Sodalösung ab, fügt Essigsäure zu und behandelt mit Schwefelwasserstoff. Das Zink wird durch organische Säuren und die im Auszuge enthaltenen Stoffe in seiner Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff zwar verzögert, aber nicht verhindert, und fällt nieder, wenn man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Flüssigkeit längere Zeit stehen lässt. Schneller und sicherer zum Ziele gelangt man auch nach Filsinger durch völliges Zerstören der organischen Aepfelsubstanz aus 50 g Durchschnittsprobe mit Kaliumchlorat und Salzsäure.

Auf die weiteren Mittheilungen von R. Hefelmann[3]) und F. Filsinger[4]) zum vorliegenden Gegenstande kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

A. Lam[5]) fand in 100 g *Aepfelschnitten* bei zwei Mustern 60 mg Zink.

Von 10 Proben *amerikanischer Aepfelschnitte* enthielten nach Th. Dietrich[6]) 8 in 1 kg 260—760 mg Zink. Dietrich nimmt an, dass das Zink von dem Aufliegen der Schnitte auf den verzinkten Horden herrühre.

Zinnhaltige Conserven. R. Kayser[7]) bestimmte die Mengen Zinn, welche von gewissen Lösungen aus verzinntem Weissblech aufgenommen wurden.

Ueber eine Beobachtung bei der *Untersuchung von Conserve-*

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 77. 2) Chem. Ztg. 1894, 1239. 3) ebenda 1319. 4) ebenda 1378. 5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 319. 6) ebenda 78. 7) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 63; s. auch Jahresber. 1893.

büchsen berichtet H. Thoms [1]). Einem Conserven-Fabrikanten war eine grosse Menge Büchsen mit Spargel verdorben. Die an der Innenseite der Büchsen auftretenden braunschwarzen Flecken waren Schwefeleisen, nicht Schwefelzinn, wie man solches schon wiederholt gefunden hatte. Ihre Entstehung erklärt Verf. durch Einwirkung von Schwefelverbindungen auf das Blech nach Lösung der dünnen Verzinnung. Da aber Schwefelwasserstoff nicht nachzuweisen war, so glaubt derselbe, dass der Schwefel aus den vulkanisirten Kautschukringen des Verschlusses stammt. Die mit den Flecken demnach nicht zusammenhängende Zersetzung des Inhaltes führt Thoms auf ungenügende Sterilisation zurück.

Conservebüchsen mit Erbsen zeigten bläulichschwarze Flecken, die nach E. Utescher [2]) aus Schwefeleisen bestanden. Das zu diesen Büchsen benutzte Weissblech war spröde und die Zinnschicht an den Stellen der Flecken vermuthlich abgesplittert. Zur Herstellung von Conservebüchsen sollte möglichst geschmeidiges Weissblech verwendet werden. Nach den Untersuchungen Utescher's reagiren Hummer- und ähnliche Conserven alkalisch und wirken sehr erheblich lösend auf das Zinn der Büchsenwandung.

In Frankreich soll die *Verzinnung der Conservebüchsen* nur mit „Feinzinn" vorgenommen werden. Nunmehr haben die französischen Chemiker vereinbart, dass als reines Handelszinn solches zu verstehen sei, das 99,7 % Zinn, als Zinnoxyd bestimmt, enthalte [3]).

Auf die *Gefahr der nicht glasirten Weissblechgefässe* und des Genusses der in denselben conservirten Nahrungsmittel wird im „Lancet" erneut unter Mittheilung eines Vergiftungsfalles hingewiesen [4]).

Nach Mittheilung von Gehe & Co. [5]) wird das *Natriumacetat* neuerdings als *Conservirungsmittel von Nahrungsmitteln* insbesondere bei Versendung von *Fischen* angewendet.

Der Regierungsrath des Canton Zürich hat betreffend *Conservirungssalze für Fleisch* folgende Verfügung erlassen:

„Die Anwendung von chemischen Mitteln zur Conservirung von Fleisch und Fleischwaaren, mit Ausnahme des Kochsalzes und des Salpeters, wird für zum Verkauf bestimmtes und der Fleischschau unterliegendes Fleisch untersagt."

Die *Anwendung von Formaldehyd zur Conservirung von Nahrungsmitteln* kann nach einem Gutachten von E. Ludwig [6]) keineswegs gebilligt oder gar empfohlen werden.

Conservesalz von Hugo Jannasch in Bernburg. D. R.-P. 72 887. Ein pulverförmiges Gemisch von Borsäure, Chlorkalium und Natronsalpeter wird geschmolzen und dem geschmolzenen Gemische eine weitere Menge Chlorkalium, mit $^1/_{10}$ % Schwefelsäure versetzt, beigerührt und die Masse schnell abgekühlt.

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 87. 2) Apoth. Ztg. 1894, 312. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 265. 4) durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 154. 5) Handelsber. 1894, April. 6) Zeitschr. für Nahrungsm.-Unters. 1894, 193; Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. V. 1894, 467.

Conservateur und Poudre conservatrice sind zwei in neuerer Zeit in Frankreich zur Conservirung von Fleisch angebotene Präparate. Nach Richl[1]) ist Conservateur eine Lösung von Calciumbisulfit; Poudre conservatrice ein pulveriges Gemenge von Natriumbisulfit und Salz.

Carnolin, ein Conservirungsmittel von Uebel in Berlin, ist nach A. Lam[2]) eine etwa $1^1/_2$ %ige, schwach saure, wässerige Formaldehydlösung.

Mehl. Brod. Backwaaren.

Zur *Untersuchung der Elementarstructur der Getreidekörner* weicht man dieselben nach C. Müller[3]) zweckmässig einige Tage in Wasser ein, wodurch der Zusammenhang der Zellschichten derart gelockert wird, dass man zunächst die oberste (Längszellen-) Schicht und nach dem Aufschneiden der Früchte den Rest der Schale mitsammt der Kleberschicht abziehen kann. Von letzterer Haut lassen sich die Kleberzellen, namentlich nach kurzem Einweichen in Kalilauge, leicht abschaben, während der Rest nochmals in Querzellenschicht und Samenhaut mit Hilfe des Scalpells gesondert werden kann. Das Freilegen dieser einzelnen Gewebeschichten ermöglicht nicht nur die ungestörte Betrachtung der Elemente derselben, sondern gestattet auch, die mikrochemischen Reactionen in voller Reinheit auszuführen. Mittels dieser Methode gelang es auch, die Vertheilung der Schlauchzellen festzulegen. Dieselben laufen bei Roggen und Weizen schopfähnlich vom Scheitel herab, werden weiterhin spärlicher und fehlen in der Mitte ganz; beim Hafer bilden sie ein lockeres, weitmaschiges Netzwerk und bei der Gerste ist ihr Vorkommen auf die äussersten Spitzen beschränkt.

Eine *Verfälschung der Weizen- und Roggenkleie mit Hirse (spelzen)-kleie* ist nach E. Hanausek[4]) nur mikroskopisch, aber auch von Ungeübten leicht zu erkennen. In weniger feinem Zustande verräth sich die Hirsekleie durch den auffallenden Glanz der Flitterchen, der mit der Lupe, oft schon mit blossen Augen wahrgenommen werden kann; letzteres selbst äusserlich an den Säcken im directen Sonnenlicht.

Die Begriffe *„Kleie“* und *„Mehl“* entbehrten bislang einer bestimmten gegensätzlichen Definition. Ganz neuerdings ist nun für die zollamtliche Abfertigung festgesetzt worden, dass als Mehl solche Mahlproducte zu bezeichnen sind, deren Maximalaschengehalt für Roggenmehl bei 1,856 % und für Weizenmehl bei 2,931 % liegt. Andererseits ist der Mindestaschengehalt für Roggenkleie auf 4,299 %, für Weizenkleie auf 5,231 % und für Weizenschale auf 6,936 % bemessen. Dies ist nach Th. Waage[5]) insofern auffallend, als man in der Literatur dem Roggenmehle einen höheren

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 232. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 265. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 170. 4) Chem. Ztg. 1894, 287. 5) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 170.

Aschengehalt zugeschoben findet. Die Mahlproducte von dazwischen liegendem Aschengehalte werden, sofern sie Mehlcharakter besitzen, zweckmässig als Futtermehle zu bezeichnen sein. Was die Methode der Aschenbestimmung in diesen Mahlproducten anbetrifft, so empfiehlt es sich, die Veraschung im Sauerstoffstrome vorzunehmen, was den Vortheil hat, dass man schnell eine lockere und weisse Asche erzielt. Die Veraschung im Tiegel über einer Flamme hat den Nachtheil, dass leicht eine partielle Schmelzung in Folge des reichlichen Gehaltes der Asche an leicht schmelzbaren Alkaliphosphaten eintritt, so dass die Asche schwer ganz weiss erhalten wird. Zudem ist durch die Veraschung im Sauerstoffstrome das lästige Extrahiren der Kohle vermieden.

Zur *Verwendung der Centrifuge bei der mikroskopischen Prüfung von Mehl- und Stärkeproben*, ebenso bei der *Bestimmung der Kleie im Brod und Mehl* hat W. Thörner[1]) eine Anleitung gegeben.

Beobachtungen bei der Untersuchung von Mehlen (2500 Mehlproben) theilt Balland[2]) mit. Der höchste Wassergehalt betrug 16,2 %, der niedrigste 9,4 %. Das Maximum an feuchtem Kleber war 47,5 %, das der Fettstoffe 3,1 %; die Acidität betrug im Minimum 0,013 %. Den höchsten Feuchtigkeitsgehalt besassen die Mehle im Februar, den niedrigsten im August. Die Acidität gab werthvolle Anhaltspuncte für den Erhaltungszustand der Mehle. Dieselbe war am geringsten im November, December und Januar, also in den kalten Monaten, und nahm mit der wärmeren Jahreszeit zu, besonders im Juli und August, d. h. in der Periode, welche für die Entwickelung der im Mehle vorhandenen Keime am günstigsten ist. Das Minimum von 0,013 im Januar stieg auf 0,037 im August. Es empfiehlt sich daher, Mehle, welche längere Zeit aufbewahrt werden sollen, während kalter und trockner Jahreszeit herzustellen und in dicht verschlossene Vorrathsbehälter zu bringen. Die vom Verf. früher (s. Jahresber. 1893) angegebenen Methoden zur Untersuchung der Mehle haben sich von Neuem bewährt. In keiner der untersuchten Proben konnten Verfälschungen durch Zusatz von Mineralstoffen oder fremden Pflanzenmehlen (Leguminosen, Kartoffeln, Roggen, Reis, Mais) nachgewiesen werden. Veranlassung zum Zurückweisen gab meistens die Gegenwart minderwerthiger Getreidebestandtheile oder der schlechte Erhaltungszustand, der durch die erhöhte Acidität charakterisirt ist. Das Verhältniss des wasserhaltigen Klebers zur Trockensubstanz war verschieden, da jeder Kleber eine verschiedene Hydratation zeigt. Der Kleber, welcher am meisten Wasser aufnahm, enthielt 71,13 % Wasser; die geringste Wassermenge, welche aufgenommen wurde, betrug 52 %. In den Mehlen erster Qualität des Handels ist der Wassergehalt nahezu 70 %, in den Mehlen mittlerer Qualität liegt er zwischen 62—65 %. Die besten Mehlsorten mit Bezug auf die

1) Pharm. Centralh. 1894, 576.
2) Compt. rend. 1894, 119, 565; Apoth. Ztg. 1894, 839.

Backfähigkeit sind diejenigen, deren Kleber die grösste Menge Wasser aufnimmt. Zwischen der Aufnahmefähigkeit des Klebers für Wasser und der Beschaffenheit des Mehles bezüglich seiner Conservirung besteht eine bestimmte Beziehung. Je geringer nämlich die Aufnahmefähigkeit des Klebers für Wasser ist, um so grösser ist der Säuregrad des Mehles. Das Aleurometer von Balland empfiehlt Verf. nicht, da es ganz widersprechende Resultate liefert. Mehle derselben Herkunft haben je nach den Jahren einen verschiedenen Gehalt an Gluten.

Ueber *Fehlerquellen bei der chemischen Analyse der Mehle und die Mittel ihrer Verhütung* berichtet Balland[1]). Verf. hält es für dringend nöthig, dass zwischen den Chemikern und kaufmännischen Probeziehern bestimmte Vereinbarungen bezüglich der *Probeentnahme* getroffen werden.

Ueber den *Klebergehalt und die Bestimmung der Backfähigkeit des Mehles;* von A. W. Kunis[2]). Die Menge von Kleber, welche man beim Auswaschen der Stärke aus Weizenmehl erhält, kann eine wechselnde sein; man kann daher die Güte eines Mehles nicht nach der ausgewaschenen Klebermenge beurtheilen. Ebenso falsch ist die Bestimmung der Backfähigkeit eines Mehles durch das Backen einer gewogenen Klebermenge im Aleurometer, denn stets schwankt der Wassergehalt des Klebers, und dieser gerade ist es, welcher das Aufgehen des Klebers bedingt. Verf. hat nun einen brauchbaren Apparat zur Bestimmung der Backfähigkeit des Mehles erfunden. Er bestimmt zunächst, wieviel Wasser das Mehl bei der Teigbildung aufnehmen kann. Je mehr Wasser das Mehl aufzunehmen vermag, desto grösser ist seine Backfähigkeit. Von dem Teig wird nun eine bestimmte Raummenge in einen Behälter eingeschlossen, welcher der leichteren Messbarkeit wegen nur die Ausdehnung nach einer Richtung hin gestattet. Der so vorbereitete Versuch wird durch eine entsprechend lange Erhitzung auf Backofentemperatur und darauf folgende Feststellung der Auflockerungsfähigkeit des Klebers beendigt.

Volumen und Gewicht der Mehle. Durch genaue Messungen hat O. Bach[3]) festgestellt, dass 1 Ctr. Roggenmehl ca. 80,74 bis 81,25 l, 1 Ctr. Weizenmehl 71,5—73,5 l einnimmt, während 1 Ctr. der gemischten Mehle einen Raum von 77—71 l erfüllt. Obgleich der Feinheitsgrad des Mehles bei diesen Bestimmungen von bedeutendem Einfluss ist, so giebt das verschiedene Volumen der Mehle doch einen Anhaltspunct bei etwaigen Verfälschungen. Selbstverständlich ist die mikroskopische Untersuchung ausschlaggebend. Als bestes Unterscheidungsmerkmal bei Mehlmischungen dienen die in jedem Mehle vorkommenden Kleienreste. Zur Abscheidung derselben muss man die Stärke verkleistern und durch Auswaschen entfernen. Zur Entfernung des Klebers, welcher ebenfalls die Beobachtung stört, unterwirft der Verf. den von der

1) Rev. intern. fals. 1894, 7, 146. 2) Ztschr. Nahr u. Hyg. Waarenk. 1894, 49. 3) Chem. Ztg. 1894, 484.

Stärke befreiten Rückstand, nachdem derselbe mit Soda eben schwach alkalisch gemacht worden ist, der künstlichen Verdauung mit einer 1%igen Pankreatinlösung während 3—4 Stunden bei 43—44°, wodurch der Kleber zum grössten Theil in Lösung geht. Die Schalentheile, Haare etc. lassen sich nun am besten mit einer Centrifuge ausschleudern.

Adwujewski[1]) hat die zum *Nachweis des Mutterkornes* empfohlenen Methoden kritisch durchgearbeitet und kommt zu dem Schluss, dass zum Nachweis kleiner Mengen nur die Methoden von Rakowitsch und Hoffmann in Betracht kommen können. Zunächst wären einige Proben nach dem bekannten Rakowitsch'schen Verfahren anzustellen, welches zur Grundlage das verschiedene spez. Gewicht des Mehles und Mutterkornes hat und mit einem Gemisch aus 24 Th. Chloroform und 7 Th. 95%ig Alkohol ausgeführt wird. Wenn bei dieser Probe 1—2, im Maximum 3 Theilstriche Mutterkorn gefunden werden, so ist zur endgiltigen Feststellung das Hoffmann-sche Verfahren herbeizuziehen, welches noch 0,2% Mutterkorn nachweisen lässt. Nach Hoffmann werden 10 g Mehl mit 20 cc Aether und 1 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) nicht weniger als eine Stunde geschüttelt, darauf filtrirt, mit Aether bis zu 25 cc Filtrat nachgewaschen und diesem 0,5 cc einer Lösung von Natr. bicarb. (1 : 14) hinzugefügt. Eine violette Färbung zeigt Mutterkorn an.

Eine *einfache Methode für den Nachweis und die annähernde Bestimmung von Sand in Futtermitteln und Mehlen* hat A. Emmerling[2]) angegeben. Man füllt einen Reagircylinder bis zur Hälfte mit Zinkvitriollösung (1 kg Zinc. sulf. u. 725 g Wasser), schichtet darüber vorsichtig bis etwa 1—2 cm unter der Mündung Wasser, giebt darauf eine Probe des Mehls etc. und mischt durch Umrühren mit einem Draht, ohne die Grenzzone zu stören. Sand und organische Formelemente sinken bis zur Grenzzone herab, von hier sinkt nur der Sand allein rasch auf den Boden des Cylinders. Man sieht also sofort, ob überhaupt Sand oder Mineraltheilchen vorhanden sind, und bejahenden Falles, ob es sich nur um Spuren oder um beachtenswerthe Antheile handelt. — Die annähernd genaue Bestimmung beruht auf demselben Princip. Der abgesetzte Sand wird hierbei in kalibrirten Messröhrchen aufgefangen, kann auch zur Controle aus diesen in ein Schälchen übergeführt, getrocknet und gewogen werden. Der kleine Apparat, bei dem 20 g Mehl zur Prüfung genommen werden, kann vom Glasbläser O. Bock in Kiel bezogen werden.

Zur *Untersuchung und Unterscheidung von Mehlsorten* benutzt Ed. Späth[3]) das Verhalten der aus den Mehlen gewonnenen Fette. Die Mehle werden mit Aether extrahirt, das Filtrat vom Aether befreit, der Rückstand mit leicht siedendem Petroläther aufgenommen, filtrirt, und der Rückstand nach

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 245. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 46. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 294.

dem Entfernen des Petroläthers getrocknet. Die Fette sind dickflüssig oder weich, ölig, von gelblicher bis gelbbrauner Farbe und angenehmem Geruche. Es ergab sich, dass bei der Prüfung mittels des Refractometers Resultate erhalten werden, welche wesentliche Anhaltspuncte zur Beurtheilung, ob reine Mehle vorliegen, geben. Auch zur Identificirung von Mehlproben erscheint die Prüfung des aus dem Mehle gewonnenen Fettes mittels des Refractometers als sehr geeignet. Hinsichtlich der erhaltenen Prüfungswerte sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Zur *Unterscheidung von Buchweizenmehl und Reismehl.* Nach Ed. Hanausek[1]) ist dem Verfahren von Lehn nur in sehr bedingter Weise eine Brauchbarkeit zuzuschreiben. Hanauseck giebt folgende Unterscheidungsmerkmale an: Findet man neben vielen grösseren (10 μ), rundlich polyëdrischen Stärkekörnern (Buchweizen) viele kleinere (6 μ)[2]) mit scharfspitzen Ecken (besonders charakteristisch die dreieckigen!), so enthält das Buchweizenmehl Reisstärke. Eine Verwechselung mit der Haferstärke ist durch die typischen Formen der Einzelkörner derselben, die als Spindeln, Wecken, citronenähnliche Körper, Kipfel, Halbmonde auftreten, ausgeschlossen.

Ueber *Bleivergiftungen durch Mehl,* welches seinen Bleigehalt dadurch erworben hatte, dass zum Ausbessern eines Mühlsteins geschmolzener Bleizucker verwendet worden war, berichtete Pritzkow[3]).

Vergleichende chemische Untersuchungen des beim Aufbewahren in Elevatoren verdorbenen Roggens und des aus demselben gebackenen Brodes hat Thal[4]) angestellt. In der Korn- und Brodprobe wurden bestimmt: Wasser, die Gesammtmenge der in Wasser löslichen und unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen, Eiweiss, Ammoniak, Fett, Zucker, Dextrin, der Säuregrad, Holzfaser, in Wasser lösliche Aschenbestandtheile und die Gesammtmenge der Asche. — In den Schlussergebnissen giebt Verf. zunächst eine Uebersicht der Veränderungen der Bestandtheile eines sehr feuchten Roggens und knüpft daran einige für die Untersuchung und Beurtheilung des Roggenmehls besonders in Betracht kommende Schlussfolgerungen, u. A.:

1. Die Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen hat für die Beurtheilung der Güte des Roggenmehles keinen besonderen Werth; zum mindesten müsste eine Aenderung der einschlägigen Grenzwerthe vorgenommen, und die letzteren etwa zu 13 % angenommen werden.

---

1) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hyg. u. Waarenk. durch Pharm. Centralh. 1894, 405.

2) Hierzu bemerkt Hanausek, dass die Theilkörner der Reisstärke des Handels 3,4—5—6,8—10 μ gross sind; grössere Körner als von 10 μ giebt es nicht. Die direct aus dem Reiskorn präparirten Stärkekörner messen fast nur bis 7—8 μ. Hanausek vermuthet deshalb, dass die fabrikmässige Darstellung mit Kalilauge, Säuren etc. eine Quellung der Stärkekörner verursacht, so dass die Handelsstärke grössere Formen enthält als die ursprüngliche unveränderte Stärke.

3) Zeitschr. f. Hyg. 1894, 164.

4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 641 u. f.

2) Die Bestimmung der löslichen Kohlehydrate, des Zuckers und Dextrins resp. Gummis hat bei verdorbenem Korne nur bedingte Bedeutung, wenn nämlich das letztere auch in unverdorbenem Zustande zur Parallelanalyse verwendet werden kann.

3) Nicht die qualitative Prüfung auf Ammoniak, sondern nur dessen quantitative Bestimmung kann einigen Anhaltspunct bei der Beurtheilung von Korn und Mehlen geben.

4) Die quantitative Bestimmung der in Wasser löslichen Stickstoffsubstanzen hat die gleiche bedingte Bedeutung wie unter 2 angegeben.

5) Die Bestimmung der Acidität ist von grossem Werth und wird für die Beurtheilung von Mehlen um so werthvoller werden, je übereinstimmender in dieser Richtung die in der Literatur angegebenen Zahlen werden.

6) Die Bestimmung des Wasserbindevermögens, des Grades der Klebrigkeit und der Zähigkeit des Teiges kann bei einiger Fertigkeit in der Ausführung dieser Bestimmungen zur raschen Beurtheilung der Güte eines Roggenmehles dienen. Gemeinsame Anhaltspuncte in dieser Richtung, auf Grund einer grösseren Anzahl von Bestimmungen geschaffen, könnten hier von grossem Nutzen sein.

7) Was das aus dem Mehle der verdorbenen Korne gebackene Brot anbelangt, so sind der Grad der Umwandlung der in Wasser löslichen Eiweisssubstanzen des Korns und sein Gehalt an Säure, durch welchen beim Backprocess eine mehr oder weniger weitgehende Umwandlung der Stärke in Dextrin bedingt wird, die Hauptfactoren, von welchen die Qualität des erzeugten Brodes abhängt, wenn es aus Korn gebacken war, das unter den vorliegenden oder ähnlichen Umständen verdorben war.

Materialien zur Untersuchung der Güte des Roggenmehles durch Bestimmung der enthaltenen löslichen Stickstoffsubstanzen; von Th. Janitzki[1]). Verf. geht hierbei von der Voraussetzung aus, dass bei der Fäulniss des Mehles durch Fermentation eine Zersetzung der Eiweisskörper vor sich gehe, bei der lösliche Stickstoffverbindungen (Amide, Amidosäuren u. s. w.), ja nicht selten giftige Substanzen entständen, und auf die Stickstoffbestimmung dieser löslichen Stickstoffverbindungen gründet Verf. die Methode zur Beurtheilung der Roggenmehle. Zur Ausführung der Untersuchung werden 10—30 g Mehl mit 100—300 cc 95 %igen Alkohols, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, ausgezogen, hierauf folgt eine Behandlung mit denselben Mengen Wasser. Der wässerige, filtrirte Auszug wird zur Fällung der Eiweisssubstanzen mit Kupferoxydhydrat nach Stutzer behandelt; beide Auszüge werden zusammen eingedampft. In dem Eindampfrückstand wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Vergleichende Versuche veranlassen den Verf. zu dem Schluss, dass sich die Menge der löslichen Stickstoffsubstanzen bei der Zersetzung des Mehles nicht vergrössert, und die Menge des Gesammtstickstoffes nicht geringer wird.

Zur *Mikroskopie des von der Presshefe abgepressten Roggenmehles;* von T. F. Hanausek[2]).

Nach Alb. Wunsche[3]) giebt die *Stärkebestimmung* durch Inversion mit Säure bei manchen Materialien zu hohe Resultate, weil ausser Stärke auch Gummiarten verzuckert werden. Wunsche hat deshalb Versuche angestellt, welche eine Verzuckerung der

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894. 741. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. V. 1894, 416, 439. 3) durch Pharm. Centralh. 1894, 495

Stärke durch Diastase und Vergährung des gebildeten Zuckers bezwecken. Bei Einhaltung gewisser Verhältnisse und Bedingungen sind die Hauptproducte der alkoholischen Gährung constant; 100 g trockene reine Stärke liefern im Mittel 51,29 g Kohlensäure und 53,43 g Alkohol.

Zur *quantitativen Bestimmung der Stärke* hat Joseph Krieger[1]) eine Methode angegeben.

Zur *Bestimmung des Wassergehalts in Stärke* verwerthet A. Bloch[2]) die Thatsache, dass wasserfreie Stärke genau die gleiche Gewichtsmenge Wasser aufnimmt. 50 g Stärke werden mit Wasser angerührt, nach einiger Zeit wird das Wasser abgegossen, und die mit Wasser gesättigte Stärke mit Fliesspapier abgetrocknet, bis letzteres nicht mehr davon befeuchtet wird. Das Gewicht, welches nun festgestellt wird, giebt direct den Procentgehalt an wasserfreier Stärke an.

Vergleichende Untersuchung von fünf Stärkeproben; von K. Kresling und J. Mörbitz[3])

Jürgensen[4]) forderte eine *Reform des Bäckereiwesens im hygienischen Sinne.*

Für gewisse practische Zwecke wie Untersuchungen für die Lebensmittelpolizei stellt B. Kohlmann[5]) den *Wassergehalt des Brodes* als maassgebend in erste Reihe; natürlich muss die Feststellung des Verhältnisses zwischen Krume und Rinde der Wasserbestimmung vorausgehen, während für die Bestimmung des Säuregehalts nur die Krume in Frage kommt. Die Mittelzahlen aus einer Reihe von Untersuchungen sind in Procenten folgende: Gewicht der Rinde 27,3, der Krume 73,36: Wassergehalt der Rinde 19,00, der Krume 46,58, des ganzen Brodes 39,23; Gehalt an Mineralbestandtheilen der Rinde 0,67, der Krume 0,502, des ganzen Brodes 0,545; Säuregehalt der Krume (auf Milchsäure berechnet) 0,444.

Ueber die *Bereitung und den Nährwerth des Brodes in ihren Beziehungen zu einander;* von W. Prausnitz[6]).

Hygienische Studien über Mehl und Brod mit besonderer Berücksichtigung der zur Zeit in Deutschland üblichen Brodkost veröffentlichte K. B. Lehmann[7]). Bezüglich des Zermahlungsgrades des Getreides zeigte die Untersuchung, dass alle Uebergänge vom feinsten Mehl bis zum kaum zerquetschten Korn Anwendung finden. Es steht aber fest, dass bei feiner Zermahlung eine bessere Ausnutzung im menschlichen Organismus zu erwarten ist. — Hinsichtlich des Gehaltes an Unkrautsamen konnte Verfasser im Getreide, wie im Schrotmehl leicht Wicken, Samen von Kornblumen, Kornrade und Taumellolch, vereinzelte andere Samen,

1) Amer. Bierbr. XXVII. 580; Chem. Ztg. 1894. Rep. 283. 2) Chem. Ztg. 1894. Rep. 180. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 708. 4) Pharm. Ztg. 1894, 698. 5) Apoth. Ztg. 1894, 581. 6) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 52 (s. auch Jahresber. 1893). 7) Arch. f. Hygiene 1893, 11, 71.

Mutterkorn etc. nachweisen. Auch beim Schrot gelang dies leicht. Im Feinmehl liessen sich die charakteristischen, aus feinsten Körnchen zusammengesetzten Stärkekörner der Rade mikroskopisch ohne besondere Schwierigkeit nachweisen, wenn noch 1 % zugegen war. Die Untersuchungen führten den Verf. zu der Ueberzeugung, dass die fast durchweg ungenügend gereinigten Schrotbrode der norddeutschen Landbezirke nicht nur minderwerthige, sondern auch intensiv giftige Bestandtheile in bedeutender, stellenweise in sehr bedenklicher Menge enthalten. Eine staatliche Beaufsichtigung des Brodes in den Schrotbrod consumirenden Landbezirken erscheint ihm durchaus wünschenswerth. Ein Getreide oder ein Mehl mit mehr als 0,5 % Unkraut ist zu beanstanden. Ein Radengehalt von 0,5 % und ein Mutterkorngehalt von 0,2 % an können die menschliche Gesundheit schädigen.

K. B. Lehmann[1]) machte auch Mittheilungen über den *Säuregehalt des Brodes.* Als Säuregrade des Brodes bezeichnet er die Anzahl cc Normalnatronlauge, welche zur Titrirung von 100 g frischer Krume unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator nöthig sind. Diese Acidität des Brodes setzt sich in den verschiedenen Brodsorten in der Regel etwa zu gleichen Theilen aus freien ätherlöslichen Säuren und sauren Phosphaten zusammen. Jedes mittelstark saure Brot enthält Essigsäure und Milchsäure in so reichlichen Mengen, dass der Nachweis sicher erbracht werden kann. Daneben fehlt nie eine geringe Menge einer höheren Fettsäure, auch Ameisensäure und Aldehyd scheinen zuweilen spurenweise vorhanden zu sein. — Brode, von denen 100 g frischer Krume zur Neutralisirung 1—2 cc Normalnatron gebrauchen, bezeichnet Lehmann als nicht sauer, bei 2—4 cc als schwach säuerlich, bei 4—7 als schwach sauer, bei 7—10 als kräftig sauer, bei 10—15 als stark sauer und bei 15—20 cc als äusserst stark sauer. Saure Brode finden sich viel häufiger bei den Schrotbroden, als bei den Schwarz- und Graubroden aus Mehl, und die hohen Säuregehalte fehlen bei den Weissbroden ganz.

Ein weiterer Aufsatz von K. B. Lehmann[2]) behandelt die *hygienische Bedeutung des Säuregehaltes des Brodes.* Es darf saueres Brod an sich nicht als schlecht ausnützbar beanstandet werden. Dennoch sollte die Acidität des täglich genossenen Brodes nicht grösser sein als etwa 6—7 cc Normalsäure in 100 g Brot entspricht, da ein stärker saueres aus noch nicht näher bekannten Gründen für viele Menschen schlecht bekömmlich ist, den Magen belästigt, zum Aufstossen reizt, Blähungen verursacht u. s. w. Eine Acidität über 10 cc Normalsäure in 100 g Brod kann direct als unzweckmässig bezeichnet werden. Zum Schlusse macht Verf. noch auf eine wichtige Bedeutung des Säuregehaltes des Brodes aufmerksam, indem stark saures Brod im Stande ist, bei der Backofentemperatur das giftige Glykosid der Kornrade zu zerstören.

1) Arch. f. Hyg. 1893, 363. 2) Arch. f. Hyg. 1894, XX, 1.

K. B. Lehmann und G. Spiro[1]) haben auch die *Porenverhältnisse des Brodes* in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen.

Beiträge zur Brodfrage lieferte auch H. Weiske[2]). Vom Verf. angestellte Versuche, durch Beimengung des eiweissreichen Lupinenmehls und unter Hinzuziehung der billigen, aber sehr eiweissarmen Kartoffeln Mischbrode aus Roggen-, Kartoffel- und Lupinenmehl von ungefähr der gleichen procentischen Zusammensetzung wie normales Roggenbrod zu bereiten, fielen nicht ungünstig aus. Verf. berichtet über Zusammensetzung der dargestellten Mehlgemische und der aus ihnen bereiteten Brodsorten.

Ueber *Brod aus kornradehaltigem Roggenmehl;* von E. J. Lebedoff[3]). Verf. beobachtete, dass sowohl kornradehaltiges Mehl als auch daraus hergestellter Teig schon in geringen Dosen giftig wirken, während Brod erst bei einem Gehalt von 33 % an Kornrade giftige Eigenschaften zeigt. Durch die Temperatur des Backofens wird also die Wirkung des Githagins zum grössten Theile aufgehoben. Zur quantitativen Bestimmung desselben werden gepulverte Kornradesamen je 4 St. auf 90° erwärmt und im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt. Die Patrone wird vom Aether befreit und unter Hinzufügen von Thierkohle 30 St. mit 96 %igem Alkohol ausgezogen. Der heiss filtrirte Alkohol setzt beim Abkühlen das Githagin ab, welches gesammelt, mit Aether-Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen wird. Verf. fand im Kornradesamen 4,1—4,57, in deren Embryo 14,53 %. Githagin-Brot, welches mit 25 % Kornradesamen gebacken war, enthielt statt 1,1 nur 0,113 % Githagin.

Ueber ein *direct aus den Getreidekörnern (ohne Mehlbereitung) hergestelltes Brot (Patent Gelinck)*; von K. B. Lehmann[4]).

Zur *Fettbestimmung im Brod* giebt Mats Weibull[5]) für sein im Jahresber. 1892 veröffentlichtes Verfahren nunmehr folgende Vorschrift:

Etwa 3 g wasserfreies oder 4 g frisches Brod, das nicht pulverisirt zu sein braucht, werden in einem etwa 70 cc fassenden Becherglas mit 30 cc Wasser übergossen; der Flüssigkeit werden 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt. Man kocht alsdann unter Ersatz des Wassers mindestens $^3/_4$ Stunde auf freier Flamme; zum Schluss der Invertirung sollen etwa 15 cc Flüssigkeit verbleiben. Die noch warme Flüssigkeit wird mit sehr feinem Marmorpulver neutralisirt. Flüssigkeit und Bodensatz werden alsdann in einen oder zwei der schon oben erwähnten Papierstreifen gebracht. Das Becherglas wird mit wenig entfetteter Baumwolle ausgeputzt, die zu dem auf einer Unterlage von Metalldraht befindlichen Papierstreifen gelegt wird. Papierstreifen und Watte werden etwa 10 Minuten lang bei 100° C. im Trockenschrank getrocknet und alsdann zu einem von Platindraht gehaltenen Cylinder, in den oben und unten etwas Baumwolle eingedrückt wird, zusammengerollt. Die Trocknung dieses Cylinders erfolgt bei 100—103° während 3—4 Stunden. Alsdann wird im Extractionsapparate, dessen Boden mit einer Lage Baumwolle bedeckt wird, mit wasserfreiem Aether etwa 60mal extrahirt, wozu 4 bis 5 Stunden erforderlich sind.

---

1) Arch. Hyg. XXI, 215; Apoth. Ztg. 1894, 822. 2) Landw. Versuchsst. 43, 451. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 596. 4) Arch. f. Hyg. XXI, 247; Apoth. Ztg. 1894, 823. 5) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 7.

Nach diesem Verfahren wurden für Brod aus feinem Roggenmehl die gleichen Werthe an Fett erhalten, wie für das entsprechende Mehl. Bei Versuchen mit Brod aus grobem Roggenmehl wurde dagegen zunächst immer mehr Fett gefunden, als in dem entsprechenden Mehl, sofern im letzteren das Fett durch directe Aetherextraction bestimmt wurde. Wurde jedoch auch in dem groben Roggenmehl das Fett nach dem oben beschriebenen Inversionsverfahren oder nach Verreibung des Mehls mit Bimstein bestimmt, so stimmte der gefundene Fettgehalt mit demjenigen des Mehls überein. Im Allgemeinen geht die Fettextraction bei Brod aus grobem Roggenmehl langsamer von statten, als bei Brod aus feinem Roggenmehl. W. glaubt, dass sein Verfahren auch für die übrigen Brodarten, die ausschliesslich aus Cerealien gebacken sind, mit gleich gutem Erfolge anwendbar sein wird.

Weitere von M. Weibull[1]) angestellte Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Nach der vom Verfasser beschriebenen Inversionsmethode kann man das direct nicht extrahirbare Rohfett in verschiedenen Arten von Roggenbrod vollständig ausziehen; diese Extraction geht leichter bei feinem als bei grobem Brod. 2. Während des Backprocesses ändert sich die Menge von Aetherextract, doch ist bei dem feinen und groben Roggenbrod der bei 100° getrocknete Auszug beinahe ganz derselbe wie bei dem entsprechenden Mehl, Brod und Mehl als wasserfrei berechnet. 3. Ausser Brod giebt es auch andere Substanzen, beispielsweise grobes Mehl, welche nicht durch directe Aetherextraction vom Fett zu befreien sind. Bei Mehl gelingt sie sowohl durch Feinzerreiben wie durch Invertiren nach der vom Verfasser angegebenen Methode. 4. Wahrscheinlich bekommt man, wenn man Kleie nach den üblichen Methoden für Fettbestimmung extrahirt, immer zu niedrige Resultate. 5. Ueber die im Kais. Gesundheitsamt nach Verfassers Methode ausgeführten Versuche bezw. über die dort erhaltenen zu niedrigen Resultate an Fettgehalt haben sich bestimmte Anhaltspuncte nicht ergeben.

Unter dem Namen „*asiatisches Brod*" wird von Ledeuil in Baune ein neues Nahrungsmittel für Diabetiker, welches lediglich aus einer chinesischen und japanischen Leguminose, der sogenannten chinesischen Bohne, hergestellt wird, in den Handel gebracht. Das Brod ist von gutem Geschmack und, wie die von M. A. Villon[2]) angestellten Analysen ergeben haben, von hohem Stickstoffgehalt und geringem Gehalt an Kohlehydraten.

Physiologisches Brod nennt sich eine Sorte Brod, welche von Minor[3]) in Wiesbaden nach Angaben von Julius Hensel aus einer Mischung von 1000 Th. Brodmehl unter Zusatz von 30 Th. von Hensel's physiologischem Backpulver (Kalk, Magnesia, Kochsalz, Fluoride etc. enthaltend) hergestellt wird.

Ein *präparirtes amerikanisches Hafermehl*, „Horn by steam cooked oatmeal" genannt, hat folgende Zusammensetzung: Stickstoffsubstanzen 16,30, Fett 6,71, stickstofffreie Extractivstoffe 64,44; (davon wasserlösliche Kohlehydrate 3,75, Cellulose 0,86), Mineralbestandtheile 1,82, Wasser 10,73 %[4]).

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 199. 2) Rev. intern. d. fals. 1894, 150; Apoth. Ztg. 1894, 522. 3) durch Pharm. Centralh. 1894, 245. 4) Rev. intern. fals. 1894, 108.

Paskola, ein neues aus Amerika kommendes Nährpräparat, angeblich aus dem feinsten und nahrhaftesten, künstlich verdauten Mehl dargestellt, besteht nach einer Untersuchung von Eccles[1]) aus Glykose-Sirup mit geringen Mengen freier Salzsäure und Schwefligsäure.

Punzmann's Kindermehl besitzt deshalb besonderes Interesse, weil der hohe Eiweissgehalt desselben (21,87 %) durch Aleuronatzusatz bewirkt wird[2]).

Der *Hafer (Avena sativa L.), seine chemische Zusammensetzung und sein Nährwerth*; von A. A. Wolkow[3]).

Die *Untersuchung des Haferfettes;* von P. S. Moljawko-Wisotzki[4]).

Ueber die *Zusammensetzung und den Nährwerth des Kornes von Homi (Setaria italica)*, einer an Stelle des Roggens im Kaukasus sehr verbreiteten und in neuerer Zeit auch in den südrussischen Gouvernements cultivirten Hirseart, berichtete J. E. Tikanadse[5]).

Untersuchung des Fettes des Maismehles; von F. Rokitianski[6]).

Ueber eine auf Java geübte *Verfälschung der Tapioca* berichtete M. A. G. Vorderman[7]).

Honig.

Beschlüsse des Vereins schweiz. analytischer Chemiker betreffend die Untersuchung und Beurtheilung des Honigs[8]).

Der *Honig im Codex alimentarius austriacus;* Entwurf von M. Mansfeld[9]).

In einer Abhandlung *„Chemie des Honigs“* bespricht Ach. Grégoire[10]) die mittlere chemische Zusammensetzung, Bestimmung des Wassergehaltes, specifisches Gewicht, Drehungsvermögen, Bestimmung der Dextrose, der Lävulose, des Rohrzuckers, des Gallisins, des Stickstoffs, der Pollen, des Wachses und der Asche. Von Verfälschungen werden behandelt: Zusatz von Wasser, mineralischen Stoffen (Gyps, Kreide), Mehl, Gelatine und Traganthgummi, Stärkezucker, Rohrzucker und Invertzucker.

Em. Deltour[11]) bestimmte den *Gehalt des Honigs an Dextrose, Lävulose und Saccharose* durch Ermittelung des optischen Drehungsvermögens und der Kupferreduction vor und nach der Inversion. Drei Honigsorten aus dem Jahre 1892 lieferten folgendes Ergebniss:

Honigsorte	Saccharose %	Dextrose %	Lävulose %	Asche %	Verhältniss Dextrose: Lävulose
Nr. 1.	1,58	39,47	34,03	0,148	1,159
Nr. 2.	2,32	40,63	33,56	0,108	1,212
Nr. 3.	0,99	41,07	34,87	0,218	1,177

Verfasser glaubt, die Bestimmung des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose im Honig könne für die Beurtheilung desselben von Bedeutung sein. Wenn sich nämlich ergebe, dass dasselbe

1) Drugg. Circul. durch Pharm. Centralh. 1894, 480. 2) Pharm. Ztg. 1894, 101. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 771. 4) Diss. St. Petersb.; Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 646. 5) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 757. 6) Diss. St. Petersb.; Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 712. 7) Rev. intern. fals. 1894, 8; Apoth. Ztg. 1894, 388. 8) Pharm. Centralh. 1894, 199. Pharm. Ztg. 1894, 107. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, 4. Forschungsber. Lebensm. Hyg. for. Chem. 1894, I, 88. 9) Forschungsber. Lebensm., Hyg. for. Chem. I, 307; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 113. 10) Bull. Assoc. Belge Chimistes 1893, VII, 148. 11) Ebenda 1894, VII, 343.

jür jede Gegend einigermaassen constant sei, mache sich ein Zusatz von Traubenzucker oder Stärkezucker zu dem Honig durch das Anwachsen dieses Verhältnisses bemerkbar. Bei der Inconstanz des Drehungsvermögens der Lävulose dürfte dieses Verfahren indessen wenig sicher sein. — Deltour stellte auch einen Versuch über das dialytische Verfahren von Haenle an. Die 10 %ige Lösung eines reinen Honigs zeigte in einem 40 cm Rohr im Polarimeter von Schmidt und Hänsch nach 24stündiger Dialyse eine Drehung von + 0,6°, nach 66 Stunden von + 0,4°. — Wie Deltour ferner mittheilt, wird aus Nürnberg ein künstlicher Honig zu 35,75 Mark für 100 Pfund in den Handel gebracht. Derselbe enthält nach Bischoff 11,4 % Wasser, 0,076 % Asche; sein spec. Gew. ist 1,458. Nach Jeserich enthält er 16,6 % Wasser, 83 % Invertzucker, keinen Rohrzucker. Der Invertzucker besteht, nach dem Verfahren von Sieben untersucht, aus 51 % Dextrose und 49 % Lävulose.

Zur *Bestimmung des specifischen Gewichts des Honigs* löst man nach E. Dieterich[1]) 50 g in 100 g Wasser, filtrirt die Lösung durch ein trocknes Filter und bestimmt das specifische Gewicht der Lösung mittels der Mohr'schen Waage bei 15°.

Wiechmann[2]) fand in einer *krystallisirten Honigausscheidung* 1,01 % Rohrzucker, 52,39 % Dextrose und 41,57 % Lävulose; die klare Mutterlauge enthielt 1 % Rohrzucker, 37,48 % Dextrose und 52,63 % Lävulose. Eine andere sorgfältig gereinigte Ausscheidung enthielt 78,15 % Dextrose und 20,05 % Lävulose.

Zwei Honigproben von Carl Mandl in Wien ergaben bei der Analyse folgende Zahlen[3]):

	Akazien- oder Lindenhonig	Blumenhonig
Polarisation in 20%iger Lösung	— 3,79° W.	— 4,8° W.
Desgl. nach der Inversion	— 4,77° W.	— 5,65° W.
Daraus berechnet Rohrzucker	2,28 %	2,42 %
Invertzucker, maassanalytisch bestimmt	73,28 %	74,04 %

Ein von M. Mansfeld[4]) untersuchter Honig war sehr dunkel gefärbt und enthielt 29 % Wasser; er wurde beanstandet. Ein anderer Honig war abnorm zusammengesetzt: Polarisation der 20 %igen Lösung + 4,20° W., Polarisation nach der Inversion + 1,63° W., Polarisation nach der Gährung + 1,80° W. Ein Zusatz von Stärkesirup war nach dem Verfahren von Sieben nicht nachweisbar.

Ueber die *Zusammensetzung des Honigthaues und über den Einfluss an Honigthau reicher Sommer auf die Beschaffenheit des Bienenhonigs;* von E. von Raumer[5]). Im Sommer 1893 wurde ein abnormer Honigthau beobachtet. Da Verf. bei dem hohen Dextringehalte desselben einen Einfluss auf den 1894er Honig vermuthete — die Bienen sammeln nämlich theilweise diesen

1) Helfenb. Annal. 1893. 2) durch Viertelj. Chem. Nahr. u. Genussm. 1894, 366. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1894, 373. 4) Ebenda 576. 5) Zeitschr. analyt. Chem. 1894, 397.

Honigthau mit ein —, untersuchte Verf. einige Honigproben und fand beispielsweise: Trockensubstanz 84,38, Wasser 15,62, Asche 0,81, Zucker direct 68,97, invertirt 77,60, Dextrin nach Vergährung mit Presshefe 4,99, Polarisation 10 g direct + 4,1°, invertirt + 2,4°. Polarisation nach Sieben vergohren (40 g Trockensubstanz in 100 cm) + 4,3°, Stickstoff 0,427, Stickstoff als Eiweiss berechnet 2,66. Nach des Verf. Erfahrungen kommt eine derartige Menge schwer vergährbarer Stoffe bei sonst normalen Honigen nicht vor. Auch die verhältnissmässig grossen Fehlbeträge, nach Addirung aller bestimmten Bestandtheile, waren auffallend, es konnten daher diese Erscheinungen nur durch Verunreinigung des Honigs durch Einsammeln von Honigthau seitens der Bienen erklärt werden. Nach den Arbeiten des Verfassers kann man ferner mit Sicherheit behaupten, dass alle Honige schwer vergährbare Dextrine enthalten, viele Honige, zumal solche von Coniferen gesammelte oder mit Honigthau verunreinigte, enthalten jedoch auch bedeutende Mengen unvergährbarer Dextrine. — Die neue Methode der Honiguntersuchung durch Dialyse von O. Haenle unterzog Verf. einer Nachprüfung und Kritik, mit dem Resultate, dass die Methode dahin zu modificiren ist, dass nicht der Honig direct zur Dialyse verwendet wird, sondern das Vergährungsproduct desselben, da bei einer directen Dialyse der Zucker, selbst bei lang fortgesetztes Dialyse nicht völlig entfernt werden kann. Die Dextrine der Honigthaues erfahren wahrscheinlich eine Veränderung in den Bienen, so dass ihre Dialysirfähigkeit vermehrt wird.

Auch A. Partheil[1]) berichtet von einem an *dextrinartigen Stoffen reichen Honig,* den die Bienen unter Verwendung von Honigthau hergestellt hatten. Bezüglich des *Haenle'schen Dialyseverfahrens* bemerkt Verf., dass an eine zahlenmässige Berechnung der Grösse eines etwaigen Stärkezuckerzusatzes, wie sie Hänle für möglich hält, nicht zu denken ist. Dagegen fand er die weiteren Angaben Haenle's mit der Einschränkung bestätigt, dass natürliche Honige einen fast inactiven Dialysenrückstand geben. Meist wurden geringe Rechtsdrehungen (bis zu $^1/_2$°) beobachtet, während stärkezuckerhaltige Honige nach 12—14 stündiger Dialyse mehrere Grad nach rechts drehten. Der oben erwähnte „Thauhonig“ machte eine Ausnahme; die Rechtsdrehung nahm erst etwas zu, dann ab und war erst nach drei Tagen constant gleich + 16'. Hier liess aber auch das Gährungsverfahren im Stiche, ebenso das König'sche Verfahren (Ausfällen des Dextrins mit Alkohol und Polarisiren des Verdampfungsrückstandes). Verfasser stellte zum Schlusse folgende Thesen auf:

1. Natürliche Honige können anormale Beschaffenheit besitzen.
2. Die gegenwärtig bekannten Prüfungsmethoden gestatten das Erkennen einer anormalen Beschaffenheit, aber sie erlauben nicht in allen Fällen, natürlichen Honig von Kunstproducten zu unterscheiden.
3. Das Haenle'sche Dialyseverfahren gestattet zwar nicht, die Menge eines stattgehabten Stärkesirupzusatzes abzuschätzen, es lässt selbst

1) Apoth. Ztg. 1894. 662.

nicht einmal stets mit Sicherheit einen derartigen Zusatz erkennen; es scheint aber dasselbe zu leisten, wie das Gährungsverfahren, vor welchem es den Vorzug einer kürzeren Versuchsdauer hat. Jedenfalls dürfte es sich empfehlen, weitere Versuche mit der Honigdialyse anzustellen.

Während frühere Untersuchungen das Ergebniss des *Haenle-schen Dialyse-Verfahrens zum Nachweis von Stärkesirup im Honig* als zweifelhaft erscheinen liessen, haben neuere Untersuchungen u. a. von Th. Weigle[1]) und A. Partheil (s. oben) wesentlich günstigere Ergebnisse geliefert. Aber auch jetzt noch schien wenigstens die von O. Haenle aufgestellte Formel zur quantitativen Bestimmung des Stärkezuckerzusatzes zweifelhaft, weil einerseits die Stärkesirupe des Handels eine schwankende Zusammensetzung zeigen, und weil andererseits die optische Drehung der Honige sehr verschiedenartig sei. O. Haenle[2]) hält dem nun Folgendes entgegen: 1. Die Stärkezuckersirupe des Handels sind keineswegs sehr verschiedenartig, vielmehr auffallend gleichmässig zusammengesetzt. 2. Die von ihm aufgestellte Formel macht durchaus keinen Anspruch auf theoretische Genauigkeit, sie giebt aber Aufschluss über die annähernde Grösse der Verfälschung (bis auf einige Procente). Die verschiedenartige Drehung der Honige hat bei der Bestimmung einer handelsüblichen Verfälschung, bei welcher es für das Resultat gleichgiltig ist, ob eine Waare mit 45 oder 48 % verfälscht ist, nichts zu bedeuten. Die höchste Differenz bei der Drehung verschiedener Honige ist 20° Soleil-Duboscq; da aber in der Haenle'schen Formel die Polarisation durch 10 dividirt wird, so vermag selbst die Verschiedenartigkeit der Drehung kaum eine bedeutende Rolle zu spielen. Die Formel gilt bloss für den Apparat von Soleil-Duboscq. — Zum Schlusse stellte Haenle einen practischen Versuch nach seinem Verfahren an. Ein Honig wurde mit 20 % Stärkezucker verfälscht und das Gemisch nach dem Haenle'schen Verfahren untersucht; nach 20 Minuten wurde eine Verfälschung mit 19,5 % Stärkezucker nachgewiesen.

Zu den Mitteln und Wegen, das überaus lohnende Geschäft der *Honigfälschung* zu unternehmen, ist seit geraumer Zeit die Verfälschung „auf der Biene" getreten, so dass auch bei Wabenhonig keine Garantie mehr für unverfälschte Waare vorliegt, obwohl die Behauptung, dass auch in künstliche Waben eingefüllter künstlicher Honig nach vorgenommener künstlicher Deckelung in den Handel komme, nicht erwiesen ist. Einem Berichte von R. Hefelmann[3]) *über rechtsdrehende Bienenhonige* ist zu entnehmen, dass die Verfütterung von Rohrzuckersirup sowohl während der Winterruhe, wie auch während der vollen Tracht sehr gebräuchlich ist, und ersteres von den Imkern als ein legitimes Mittel, die Bienen im Winter zu erhalten, angesehen wird. Auch ist Rohrzuckersirup durch Kartoffelstärkesirup ersetzt worden, wodurch

1) Forschungsber. Lebensm. Hyg. for. Chem. 1894, I, 65 (s. auch Jahresber. 1893). 2) Chem. Ztg. 1894, 1536. Vortr. auf d. 66. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1894. 3) Pharm. Centralh. 1894, Nr. 34.

jedoch Krankheit unter den Bienen verursacht wird. Bei Verwendung von flüssigem Raffinadezucker scheint dies weniger der Fall zu sein. Solche Honige können jedoch in den Augen des Nahrungsmittelexperten nicht als reiner Bienenhonig gelten. Obwohl er im Aussehen sich kaum von letzterem unterscheidet, besitzt er fast kein Aroma und einen faden, reinen Zuckergeschmack. Ist flüssiger Raffinadezucker verwendet worden, so wird dadurch die betrügerische Manipulation des Zuckerfütterns während der Tracht ungemein leicht verdeckt, da auch bei starker Darreichung desselben der Rohrzuckergehalt des Honigs die zulässige Grenze von 16 % kaum überschreiten wird. Aus den Untersuchungen ist zu schliessen, dass bei der Beurtheilung rechtsdrehender Honige auf den Honigthau des betreffenden Jahres Rücksicht zu nehmen ist. 1893er Honige, die von Orten stammten, an denen sich kein Honigthau gezeigt hatte, zeigten vollkommen normales Verhalten.

An die vorstehende Abhandlung schliesst sich eine Auseinandersetzung zwischen E. Utescher[1]) und R. Hefelmann[2]) über die Frage, wann ein stark rohrzuckerhaltiger Honig als gefälscht zu erachten sei.

Fruchtsäfte.

Für die *Beurtheilung der im Verkehr befindlichen Fruchtsäfte und Fruchtlimonaden* stellte E. von Raumer[3]) folgende Sätze auf:

1. Bei der Herstellung von Fruchtsäften zu Handelszwecken ist ausser dem reinen ausgepressten Fruchtsafte, der eventuell vergohren ist, nur ein Zusatz von reinem Raffinadezucker zulässig. Als Conservirungsmittel können reiner, fuselfreier Alkohol oder Essig Verwendung finden. Fruchtlimonaden mit der Bezeichnung einer bestimmten Fruchtart können aus natürlichen oder künstlichen Mineralwässern unter Zusatz der oben definirten Fruchtsäfte hergestellt werden.

2. Unzulässig sind bei der Herstellung von Fruchtlimonaden: Theerfarbstoffe und andere schädliche Farbstoffe, Saccharin, Kartoffelzucker und Stärkesirup, Salicylsäure, Glycerin, künstliche Bouquetstoffe, Ester.

3. Limonaden, die kurzweg als Brauselimonaden bezeichnet sind, ohne Hinweis auf eine bestimmte Fruchtart, fallen nicht unter diese Bestimmungen und müssen nur frei von direct schädlichen Stoffen sein.

Die *Fruchtsäfte (die reinen Fruchtsäfte, Fruchtsäfte des Handels, Fruchtsirupe und Fruchtgelées); Entwurf für den Codex alimentarius austriacus*[4]).

Zur *Bestimmung des Gerbstoffes in Obstsäften* lieferte E. Hotter[5]) einen Beitrag.

Obstanalysen veröffentlichte P. Kulisch[6]).

Ein von M. Mansfeld[7]) untersuchter, sehr guter *Himbeersirup* enthielt 56,2 % Rohrzucker, 8,9 % Invertzucker, 0,69 % Säure, als Aepfelsäure berechnet, und 0,2 % Asche; er war frei von Kupfer- und Theerfarbstoffen.

1) Pharm. Centralh. 1894, 527. 2) ebenda 552. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chemie I, 462. 4) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. I, 309; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 37. 5) Chem. Ztg. 1894, 1305. 6) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 148; Apoth. Ztg. 1894, 213. 7) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1894, 575.

Als besondere *Merkmale für die Unterscheidung von Himbeersaft von seinen Verfälschungen* giebt v. Asboth[1]) an, dass Geruchs- und Geschmacksunterschied verfälschten und unverfälschten Himbeersaftes besonders auffallend sei, wenn man den fraglichen Saft mit Wasser auf das doppelte Volum verdünnt und diesen verdünnten Saft nochmals gähren lässt. Das künstliche Himbeeraroma soll dabei verschwinden, während das des echten Himbeersaftes bleibt. Wenn in der Asche des Fruchtsaftes Phosphorsäure und Kali fehlen, hält A. den Fruchtsaft für einen künstlichen. Um Aufschluss darüber zu erhalten, welcher fremde Saft zugemischt und mit welcher Farbe dem Aussehen nachgeholfen worden ist, wendet A. folgendes Verfahren an:

1. 25 cc Fruchtsaft werden mit 2 cc Ammoniak (10%ig) und mit 0,5 cc Schwefelammonium gemischt, dann mit Wasser auf 100 cc gebracht. Filtration ist nicht nothwendig, da hierbei kein Niederschlag entsteht. Die Farbe der Flüssigkeit ist bei dem echten Himbeersaft braunviolett, beim Kirschsaft braunroth, beim Hollundersaft braun, der Saft von rothen Rüben wird violett, der von Pappelmalve braun und mit Fernambuk gefärbter Saft roth gefärbt.

2. 25 cc Natriumbicarbonatlösung (8,5%ig) werden mit 25 cc Fruchtsaft gemischt und mit Wasser auf 250 cc verdünnt. Die Farbe der Flüssigkeit ist bei dem echten Himbeersaft röthlichviolett, beim Kirschsaft braunroth, beim Hollunderbeersaft schmutzigviolett, beim rothen Rübensaft hellviolett, bei mit Pappelmalve gefärbtem Saft blauviolett und mit Fernambukfarbstoff versetztem hellroth.

3. 2,5 cc reine concentrirte Salpetersäure wird mit 25 cc Saft gemischt und im Wasserbade bei 85—90° bis 10 Minuten erwärmt. Die genannten Farbstoffe werden dadurch alle gelb.

4. 100 cc Alaunlösung (8%ig) werden mit 100 cc Saft gemischt und mit 100 cc Ammoniumcarbonatlösung (10%ig) gefällt, dann filtrirt. Der Himbeersaft giebt eine trübe, schwer filtrirbare, braungraue Flüssigkeit, der Kirschsaft einen braungrauen Niederschlag und ein sehr helles Filtrat, der Hollunderbeersaft einen grauvioletten Niederschlag und ein violettrothes Filtrat, der rothe Rübensaft einen röthlichlila Niederschlag und rothes Filtrat, die Pappelmalve einen graublauen Niederschlag und braungrünes Filtrat, der Fernambukfarbstoff einen rothen Niederschlag und rothes Filtrat.

Durch diese Reactionen gewinnt man Aufschluss darüber, ob die untersuchten Säfte aus Kirschsaft, aus Hollunderbeersaft oder aus einem anderen Fruchtsafte bereitet sind. In letzterem Falle werden die Säfte mit Pappelmalve, mit dem Safte rother Rüben oder mit Fernambuk deutlich roth gefärbt.

Drei im chemischen Staatslaboratorium zu Bremen untersuchte Proben *Fruchtsaft* enthielten 14,73—15,21 Gewichtsprocente Alkohol. Ein *Himbeersaft* enthielt einen blauvioletten organischen Farbstoff; ob er ausschliesslich Kunstproduct war oder auch echten Himbeersaft enthielt, konnte nicht festgestellt werden. Eine andere Probe Himbeersaft enthielt unreinen Stärkezucker und war gefärbt[2]).

Künstlicher Himbeersaft wird nach P. Siedler[3]) aus zwei neuerdings in den Handel gebrachten Präparaten hergestellt. Das erste ist eine Himbeeressenz aus frischen Himbeeren, eine farblose, stark nach Himbeeren riechende Flüssigkeit, welche dem

---

1) Chem. Ztg. 1894, 1276. 2) Zeitschr. Nahr. Hyg. Waarenk. 1894, 24.
3) Apoth. Ztg. 1894, 221.

Kunstproduct das Aroma giebt; das zweite ist ein Himbeerroth, eine rothe Farbstofflösung. Nach der mitgetheilten Vorschrift löst man 5 g Citronensäure in 10 g Himbeeressenz und 10 g Wasser, fügt diese Lösung zu 1000 g reinem Zuckersirup und färbt mit 1 g flüssigem Himbeerroth. Der so erhaltene künstliche Himbeersaft ist blank, feurig roth und hat einen himbeerähnlichen, doch von reinem Himbeersirup erheblich abweichenden Geschmack. Der rothe Farbstoff ist kein Anilinabkömmling, sondern scheint Cochenille zu sein. Der künstliche Himbeersaft soll zur Darstellung von Brauselimonaden dienen und müsste letztere selbstverständlich die Bezeichnung „Limonade aus künstlichem Himbeersaft" führen.

In einem Artikel[1]) wird ausgeführt, dass die Verwendung des aus Himbeeressenz von frischen Himbeeren dargestellten Saftes zur Herstellung von Brauselimonaden nicht gegen das Nahrungsmittelgesetz verstosse.

Die *Frage, ob ein Zusatz von Stärkesirup zum Himbeersaft, welcher von Kaufleuten verkauft wird, als Verfälschung aufzufassen und event. ersterer als ein gesundheitsschädlicher Zusatz anzusehen ist,* wurde von E. Utescher[2]) beantwortet.

Zuckerarten und andere Süssstoffe.

Ueber die *Untersuchung der Zucker- und Conditorwaaren* referirte A. Stift[3]). Derselbe führte aus, dass die Methoden der Zuckerbestimmung in drei Gruppen zerfallen, nämlich: 1. in die optische, 2. in die Reductionsmethode und 3. in die Gährungsmethode, welche Methoden einer kurzen Beschreibung unterzogen wurden, mit Hinweis auf die Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten. Unter „Zucker" versteht man den krystallisirten, aus Runkelrüben oder Zuckerrohr hergestellten Rohrzucker, welcher in den verschiedensten Formen, wie Melis, Pilé, Krystallzucker, Würfelzucker, Granulated, Sandzucker, Kandiszucker, Zuckermehl usw. in den Handel kommt. Bei dieser Fabrication ist die Anwendung giftiger Stoffe ausgeschlossen, um so mehr als der Betrieb wegen Einhebung der Verbrauchssteuer unter sachverständiger staatlicher Controle steht. Wenn Fälschungen vorkommen, so können sich dieselben nur auf das Zuckermehl erstrecken und dann aber auch nur im Wege des Zwischen- und Detailhandels. Die Analyse der gesammten Producte bietet keine Schwierigkeiten, ebenso wenig der Nachweis der etwaigen Verfälschungen. Bei Conditorwaaren kann die Bestimmung des Zuckergehaltes infolge der Veränderung der Saccharose bei der Herstellung und infolge des Zusatzes verschiedener Beimengungen auf erhebliche Schwierigkeiten stossen, ja sogar zur Unmöglichkeit werden. Verf. legte die verschiedenen Verhältnisse bei der Analyse der Bonbons, Dragées und Pastillen klar, aus welchen sich ergiebt, dass es bei der Untersuchung der Zucker- und Conditorwaaren derzeit eine Unmöglichkeit ist, eine

1) Pharm. Ztg. 1894, 237. 2) Apoth. Ztg. 1894, 957. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 342 u. 353.

allgemein anwendbare Methode in Vorschlag zu bringen. Zum Schluss bespricht Stift noch die verschiedenartigen Verfälschungen der Conditorwaaren.

Im chemischen Staatslaboratorium zu Bremen wurden in den drei Jahren 1890—1892 im Ganzen 167 Proben von *Zuckerwaaren* untersucht, die mit den verschiedensten Farben gefärbt oder bemalt waren. In keinem Falle konnte eine giftige Farbe nachgewiesen werden. Eine schwarzbraune Zuckerwaare bestand aus Zucker, Mohnsamen, Mehl, Mandeln und Gewürzen, eine gelb und rothbraun gefärbte Zucker-Cigarrenspitze hinterliess beim Verbrennen viel Eisenoxyd. Auch zahlreiche Zuckerproben waren nicht zu beanstanden. Drei dunkelbraune Kandiszuckerproben waren unrein; eine derselben enthielt 7,166 % Kohle, 0,077 % Gyps und 0,0642 % Asche [1]).

Auf der internationalen Versammlung von Nahrungsmittel-Chemikern und -Mikroskopikern in Wien im Jahre 1894 wurde über das *Färben von Zuckerwaaren mit Theerfarbstoffen* verhandelt. Man war ziemlich allgemein der Ansicht, dass nicht alle Theerfarben ohne Ausnahme verboten werden sollten. Nach Prior sind alle Farbstoffe zu verbieten, die metallische Verbindungen enthalten (?), ferner die, welche als giftig bekannt sind und die, deren Unschädlichkeit zweifelhaft ist. Von den Theerfarbstoffen sollte man die besonders aufführen, die als schädlich verboten sind [2]).

Ueber die *maassanalytische Zuckerbestimmungsmethode;* von Samelson [3]). Bei Verwendung einer eingestellten Kupferlösung ist das Titrirverfahren mindestens ebenso sicher und dabei bequemer als das gewichtsanalytische Verfahren.

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung Samelson's empfiehlt A. Bornträger [4]) das früher von ihm vorgeschlagene Verfahren zur *Controlirung der Fehling'schen Lösung* mittels einer Invertzuckerlösung von bekanntem Gehalte. Er macht darauf aufmerksam, dass bei der blossen Kupferbestimmung, welche Samelson und auch Dupré vorschlagen, andere Metalle, die etwa in der Kupferlösung enthalten sein und reducirt werden können, und die Seignettesalzlösung unberücksichtigt bleiben. Zur Herstellung der Invertzuckerlösung giebt Bornträger folgende vereinfachte Vorschrift. Man löse 4,75 bezw. 0,95 g nach Herzfeld's Verfahren gereinigte Saccharose in 20 bezw. 5 cc Wasser und 5 bezw. 1 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,1, lasse die Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, setze etwas Lackmustinctur hinzu, neutralisire mit reiner Alkalilauge (ein geringer Ueberschuss an Alkali ist unschädlich) und verdünne auf 1 Liter bezw. 200 cc. Die Lösung enthält 0,5 g Invertzucker in 100 cc.

Die *gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung reducirender Zucker durch alkalische Kupferlösungen*; von L. Grünhut [5]). Verf. fand nach dem von Nihoul angegebenen Verfahren, das auf einem

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 40. 2) ebenda 294. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 267. 4) ebenda 351. 5) Chem. Ztg. 1894, 447.

Papierfilter gesammelte Kupferoxydul zu Kupferoxyd zu oxydiren und dieses zu wägen, stets weniger Zucker, als wirklich vorhanden war. Nach Grünhut verdient das Allihn'sche Reductionsverfahren vor dem Nihoul'schen Oxydationsverfahren den Vorzug.

E. Nihoul[1]) stellte dem gegenüber fest, dass schon durch kurze Zeit andauerndes Erhitzen des Kupferoxyduls über einem Bunsenbrenner oder der Gebläselampe, ohne Zusatz von Salpetersäure, das Oxydul quantitativ in Oxyd verwandelt wird. Ebenso leicht gelingt die Oxydation, wenn man das Oxydul mit Salpetersäure befeuchtet oder ganz in Salpetersäure auflöst, die Säure abdampft und dann glüht. Durch weitere Versuche bestätigte Nihoul die schon früher von ihm beobachtete Thatsache, dass das nach dem Allihn'schen Verfahren gesammelte Kupferoxydul 0,3 bis 0,4 % organische Substanz enthält. (Es ist daher, wie K. Windisch[2]) betont, nothwendig, den Kupferoxydulniederschlag erst in einem durch Schwefelsäure gereinigten Luftstrome zu erhitzen, um die organische Substanz zu verbrennen, und dann erst im Wasserstoffstrome zu reduciren.).

Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung reducirender Zucker mittels Fehling'scher Lösung* lieferte C. Killing[3]) einen Beitrag. Derselbe fand, dass nicht alle Asbestsorten für die Herstellung der zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Allihn erforderlichen Filterröhrchen geeignet sind, da sie durch Behandlung mit Fehling'scher Lösung an Gewicht verlieren. Auch die Glaswolle wird durch dieselbe gelöst. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, hat Verf. ein Verfahren angegeben.

In Berücksichtigung der Angaben Killing's schlägt A. Prayer[4]) ein Verfahren vor, welches auf der Oxydation des gefällten Kupferoxyduls zu Kupferoxyd beruht. Die Ergebnisse sollen mit den nach dem Allihn'schen Verfahren gewonnenen völlig übereinstimmen.

Ein *neues gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Glykose mittels Fehling'scher Lösung* hat F. Gaud[5]) angegeben.

Zur *Bestimmung der Glykose durch alkalische Kupferlösung* macht F. Gaud[6]) einige Vorschläge. Die Bestimmung wird in einem mit einer ammoniakalischen Kupferlösung beschickten Kolben vorgenommen, der durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist; durch eine Bohrung führt die Spitze der die Zuckerlösung enthaltenden Bürette, durch die beiden anderen Bohrungen erfolgt die Zuleitung bezw. der Austritt von Wasserstoffgas. Die Reduction des Kupfers erfolgt auf dem Wasserbade bei 80—85°. Das reducirte Kupferoxydul löst sich sofort in dem Ammoniak auf; sobald alles Kupferoxyd reducirt ist, erscheint die Flüssigkeit vollkommen farblos. Nach dem Verf. lässt sich auch

1) Chem. Ztg. 1894, 881. 2) Viertelj. Nahr., Genussm. u. s. w. 1894, 216. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 431. 4) ebenda 520. 5) Compt. rend. 1894, 478; Viertelj. Nahr., Genussm. u. s. w. 1894, 526. 6) Compt. rend. 1894, 650; Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, XXX, 305; Ber. d. d. ch. Ges. 1894, Ref. 701.

die unverdünnte, bis zu 10 % Zucker enthaltende Zuckerlösung direct titriren, wenn man eine Correctur anbringt: als Mittel aus 400 Versuchen ergab sich nämlich die Beziehung

$$y = -0{,}00004801\,x + 0{,}0287635\,x^2,$$

in welcher y den Fehler als Function des genauen Titers x bezeichnet; bei Berechnung der Analyse wird der Versuchstiter δ eingeführt und dabei ist

$$0{,}02876\,x^2 - 0{,}0004801\,x + \delta = 0,$$

woraus sich x berechnen lässt.

Zur *Erkennung der Endreaction bei dem Titriren reducirender Zucker mit Fehling'scher Lösung* bringt man nach Bredow[1]) einen Tropfen der Reactionsflüssigkeit auf Filtrirpapier; das Kupferoxydul bleibt in der Mitte des eingesogenen Tropfens, während die Flüssigkeit seine feuchte Zone um das Oxydul bildet. Neben diese Zone bringt man einen Tropfen mit Essigsäure versetztes Ferrocyankalium; ist noch Kupfer in Lösung, so bildet sich an der Stelle des Zusammenfliessens ein rother Streifen von Ferrocyankupfer.

Bestimmung des Zuckers mittels der Kupferlösung von Ost; von Schmoeger[2]).

Flüssigen Raffinadezucker von Sachsenroeder und Gottfried in Leipzig, der Zuckerfabriken Maingau und von C. Langelütje in Cölln b. Meissen hat Jeep[3]) einer chemischen Untersuchung unterzogen.

Flüssiger Raffinadezucker in Bezug auf die Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes und in Bezug auf die Verwendungen in der pharmaceutischen Praxis; von E. Utescher[4]).

E. Kayser[5]) berichtet über Darstellung und Eigenschaften des *flüssigen Raffinadezuckers* von Langelütje und kann — im Gegensatz zu Utescher — in der Verwendung dieses Zuckers zu beregten Zwecken einen Verstoss gegen das Nahrungsmittelgesetz nicht erblicken.

E. Utescher[6]) pflichtet Kayser darin bei, dass gegen den Invertzuckergehalt der reinen theilweise invertirten Zuckerlösung, wie sie im flüssigen Raffinadezucker einiger Fabriken vorliegt, keine Einwendungen zu machen sind bei der Benutzung derselben zur Versüssung von Nahrungs- und Genussmitteln; dagegen ist bei der Verwendung hierzu der Wassergehalt in Betracht zu ziehen, so dass z. B. die Herstellung von Himbeersirup, auch des nicht officinellen, nicht stattfinden darf unter den im § 10, 1 des Nahrungsmittelgesetzes bezeichneten Voraussetzungen durch einfaches Mischen von Himbeersuccus und (theilweise invertirter) Zuckerlösung, mag nun damit eine Auffärbung des Gemisches (durch Kirschsaft, Malvenblüthe etc.) verbunden werden oder nicht; auch darf dieses Gemisch nicht als „Himbeersirup" oder unter gleichbedeutender Bezeichnung in den Handel gebracht werden

1) Apoth. Ztg. 1894, 465. 2) Rev. int. fals. 1894, VII, 100. 3) Pharm. Ztg. 1894, 214. 4) Apoth. Ztg. 1894, 491. 5) ebenda 730. 6) ebenda 713.

Die *Untersuchung des flüssigen raffinirten Zuckers von Gebr. Langenlütje* hat E. Utescher[1]) mit folgendem Ergebniss ausgeführt: Spec. Gew. bei 16° 1,39, Grade Brix bei 17,5° 75,92°, Polarisation bei 20°: direct + 28,5° Soleil, nach der Inversion — 25,5° Soleil. Hiernach: Rohrzucker 40,30, Invertzucker 36,58 %. 36,58 % Invertzucker entsprechen 34,7 % Rohrzucker, daher ursprünglicher Rohrzuckergehalt nach Maassgabe der polarimetrischen Untersuchung: 40,3 + 34,7 = 75 %. Das Präparat enthält nur Spuren Nichtzucker (darunter Chloride), 0,04 % Asche und ist frei von Stärkezucker; es ist eine reine, theilweise invertirte Zuckerlösung. — Verf. empfiehlt zur Prüfung der Beschaffenheit des flüssigen raffinirten Zuckers die Bestimmung 1. des specifischen Gewichtes, 2. der directen Polarisation, 3. der Polarisation nach der Inversion vorzunehmen. Der Vergleich von 1. und 3. giebt über Reinheit Aufschluss. Die qualitative Prüfung wäre wie folgt vorzunehmen:

1. Prüfung des Geschmacks (rein süss),
2. Prüfung des Aussehens (klar, aber nicht feurig oder blankfeurig!),
3. Die Mischung von gleichen Theilen flüss. raff. Zuckers und Wassers wird mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Alkohols allmälig versetzt; die Flüssigkeit muss klar bleiben.
4. 15 - 20 g des Fabrikates werden mit einigen Tropfen Kalilauge und etwas Wasser versetzt, dann im lose verschlossenen Kolben (zu 100 bis 150 g) auf 70—80° erwärmt, etwas stehen gelassen und ein mit Salzsäure benetzter Glasstab in den Kolben gehalten: es darf keine Nebelbildung eintreten.
5. Diese qualitativen Prüfungen wären zu ergänzen durch die Aschebestimmungen; je weniger Asche, desto reiner.

Dulcin soll nach den Untersuchungen von Aldehoff[2]) nicht ungefährlich sein und in Dosen von täglich 1 g bei Thieren schwere ikterische Erscheinungen erzeugen, so dass selbst in geringeren Dosen von einer Anwendung zu Genusszwecken gänzlich abzusehen sein dürfte.

R. Kobert[3]) gelangt auf Grund seiner Beobachtungen zu folgendem Ergebniss bezüglich der *physiologischen Wirkung des Dulcins*: „Wie der Zucker in zu grossen Dosen Mensch und Thier krank macht, so thut es auch das Dulcin; in den Dosen, welche vernünftigerweise in Frage kommen können, ist das Dulcin für den Menschen, so viel wir bis jetzt wissen, unschädlich und bildet durch seinen rein süssen Geschmack einen Fortschritt gegenüber dem Saccharin."

Die *Saccharine des Handels und ihre Werthbestimmung;* von R. Hefelmann[4]). Verf. hat mit einem von ihm ausgearbeiteten Verfahren befriedigende Ergebnisse erhalten. Beim Erhitzen von Benzoësäuresulfinid mit Schwefelsäure von 70—73 % wird dasselbe glatt in *o*-Sulfobenzoësäure und schwefelsaures Ammoniak zerlegt, während unter denselben Umständen die *p*-Sulfaminbenzoësäure

1) Apoth. Ztg. 1894, 875. 2) Therap. Monatsh. 1894, Heft 2. 3) Centralbl. f. inn. Med. 1894, No. 16; s. auch die Mittheilungen von J. D. Riedel in Pharm. Centralh. 1894, 260. 4) Pharm. Centralh. 1894, 105.

ganz unverändert bleibt. Die *p*-Sulfaminbenzoësäure ist in Wasser fast unlöslich und kann in krystallisirtem Zustande gesammelt und gewogen werden. Bestimmt man in der hiervon abfiltrirten Lösung den Ammoniakgehalt durch Destillation mit Magnesia, so findet man nur den aus den Benzoësäuresulfinids herrührenden Stickstoff, und kann ersteres hieraus berechnen. Bestimmt man andererseits den Gesammtstickstoff nach Kjeldahl und zieht hiervon den Benzoësäuresulfinidstickstoff ab, so kann man den Rest auf *p*-Sulfaminbenzoësäure umrechnen. Verf. hat nach diesem Verfahren die Zusammensetzung der 500 und 300 mal süssenden Saccharine Heyden und Fahlberg bestimmt und theilt die Ergebnisse der Analysen mit.

E. Crato[1]) hat das Hefelmann'sche Verfahren sehr geeignet gefunden und mittels desselben die Saccharine Gilliard, P. Monnet & Cartier in Lyon, von Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden und von Fahlberg, List & Co. in Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe, und zwar sowohl die „500 mal süssenden" als auch die „300 mal süssenden" Präparate dieser Firmen geprüft.

Essig.

Der *Essig im Codex alimentarius austriacus. Entwurf*[2]).

Anlässlich der Mittheilungen von Griggi (s. Jahresber. 1893) über den *Nachweis von Mineralsäuren in Essig* mittels einer Fuchsinlösung hat Nickel[3]) untersucht, ob man sich auch der Farbenreaction des Holzes mit Hülfe von Phloroglucin und Mineralsäuren neben organischen Säuren bedienen kann. Es diente Essigsprit zu den Versuchen. Bei einem Gehalt an Salzsäure von 0,5 % wurde noch eine sehr deutliche Farbenreaction erhalten. Am besten erscheint es, dem Essig reichlich Phloroglucin hinzuzusetzen, dann ein Stück Coniferenholz oder Bambusaholz hineinzubringen und schliesslich kurze Zeit aufzukochen.

Alph. van den Bossche[4]) berichtet über die *absolute Unschädlichkeit der Essigälchen*. Danach liegt kein Grund vor, einen Essigälchen enthaltenden Essig als verdorben zu betrachten. Die einzige Unannehmlichkeit, welche die Anwesenheit dieser Thierchen im Essig verursacht, ist die, dass der Käufer gegen einen solchen Essig voreingenommen wird. Es ist also nur aus diesem Grunde wünschenswerth, den Essig vorher von den Essigälchen zu befreien.

Honigessig, aus einer Mischung von 1 Th. Honig mit 10 Th. Wasser hergestellt, hat Colard[5]) untersucht. Die Farbe war dunkelgelb, Geruch und Geschmack angenehm. Das spec. Gewicht betrug 1,004, der Essigsäuregehalt 3,36 %; das Extract, welches

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 725. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 110; Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 357. 3) Chem. Ztg. 1893, 1670. 4) ebenda 1894, 1483. 5) Bull. de l'Assoc. belge des chimistes; Zeitschr. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 174.

noch Fehling'sche Lösung reducirte, betrug 1,416 %; der Aschengehalt war 0,136 %. Das Destillationsproduct enthielt keinen Alkohol. Mineralsäuren, Oxalsäure, Weinstein, fremde Farbstoffe waren abwesend.

Weinessig. Bilteryst[1]) kommt zu folgenden Resultaten: 1. Echten Weinessig kann man von Branntwein nur unterscheiden, wenn man alle erhaltenen Resultate, die nach den von den Chemikern vorgeschlagenen Methoden erzielt wurden, in Betracht zieht. 2. Als normaler Weinessig kann jeder Essig mit folgenden Eigenschaften betrachtet werden: a) Eine mehr oder weniger gelbröthliche Farbe. b) Aromatischer Geschmack und Geruch. c) Eine Dichte von 1,017—1,021. d) Eine polarimetrische Abweichung von mindestens 0,5°. e) Eine Weinsteinmenge von 4 cg auf 100 cc Essig. f) Ein Verhältniss der Säure zum Extract von höchstens 6,50.

Eine *Essig-Essenz* zur sofortigen Bereitung von Essig wurde von M. Mansfeld[2]) als eine mit Caramel gefärbte 5 %ige Weinsäurelösung erkannt.

Cacao. Chocolade. Cola.

Zur *Histologie und Physiologie der Cacaosamen* nach den Untersuchungen von W. A. Tichomirow, sowie T. F. Hanausek berichtete H. Thiel[3]).

Das *Stärkemehl in den verschiedenen Cacaosorten des Handels* hat E. S. Bastin[4]) untersucht. Zunächst fanden sich einige Verschiedenheiten in der Menge der vorhandenen Stärke. Am wenigsten enthielt die Machalle-Sorte; Caracas-Cacao zeigte die meisten Kleinkörner. Die grösste Verschiedenheit bestand indessen in der Anzahl der zusammengesetzten Körner. Dieselbe war bei Surinam, Bahia und Caracas-Cacao ziemlich bedeutend, bei Java, Tabasco und Ariba Cacao sehr gering. Im Uebrigen haben die Untersuchungen keine Merkmale an den Stärkekörnern erkennen lassen, mit Hülfe welcher man im Stande wäre, die einzelnen Sorten mikroskopisch von einander zu unterscheiden. Auffallend ist die grosse Aehnlichkeit der Stärkekörner, trotzdem die einzelnen Sorten den verschiedensten Ländern entstammen und den verschiedensten Culturmethoden ausgesetzt waren. Die einfachen Körner sind nahezu kreisrund mit deutlichem, gewöhnlich gespaltenem Hilum. Der Spalt ist einfach und gerade oder gebogen, eckig oder sternförmig. Häufig sind die Körner mit ein bis zwei concentrischen Ringen versehen. Die zusammengesetzten Körner sind doppelt, dreifach oder vierfach. Jedenfalls ist die Cacaostärke von der Stärke der übrigen Drogen leicht zu unterscheiden.

T. F. Hanausek[5]) versuchte das *Gewicht der Cacabohnen*

---

1) Rev. intern. falsific. 1894, 151; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 175. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 650. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chemie 1894, I, 219. 4) Amer. Journ. of Pharm. 1894, 369. 5) Chem. Ztg. 1894, 441.

zur Charakterisirung der einzelnen Sorten zu verwenden, und erhielt auch thatsächlich in vielen Fällen mit den Beobachtungen anderer Forscher übereinstimmende Zahlen, doch wurden auch andererseits bei Bohnen derselben Sorte nicht unbeträchtliche Differenzen gefunden. Es scheint jedoch zwischen Preis der Bohnen und dem Bohnengewicht (20 Samen) ein Zusammenhang zu bestehen und eignet sich daher vielleicht die Gewichtsbestimmung zu einer rasch durchführbaren Werthbestimmung der Bohnen.

Beiträge zur chemischen Kenntniss der Cacaobohnen lieferte H. Beckurts[1]).

Zur Bestimmung des Cacaofettes wurden vergleichende Versuche mit Aether, Petroleumäther und Chloroform angestellt. Das Chloroform verdient vor den anderen Lösungsmitteln den Vorzug, obwohl es die grössten Mengen Theobromin mit auflöst. Letzteres lässt sich durch Auskochen des Fettes mit Wasser leicht entfernen. Die Extraction der Quarzsandcacaomasse soll 16 Stunden lang fortgesetzt werden. Der Gehalt der verschiedenen (rohen geschälten) Bohnen an Fett beträgt nach diesem Verfahren bestimmt 42—57 %. — Der Schmelzpunct des Cacaofettes variirt bis 3 Tage nach der Erstarrung, weshalb die Bestimmungen erst am 4. Tage nach Beschickung der Capillaren ausgeführt wurden. Der Schmelzpunct des Fettes, ebenso wie derjenige der aus dem Fette dargestellten Fettsäuren schwankt bei Cacao verschiedener Provenienz nur innerhalb enger Grenzen (33—36° C. für das Fett, 52—53° für die Fettsäuren). Der Zusatz fremder Fette lässt sich jedoch durch die Feststellung des Schmelzpunctes nicht nachweisen. Besser lässt sich die Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl und der Hübl'schen Jodzahl zu dem Zwecke verwenden, wogegen die Hehner'sche Zahl (Procentgehalt an unlöslichen Fettsäuren) im Stiche lässt. Die Verseifungszahl lag bei den Fetten aus verschiedenen Cacaosorten zwischen 193 bis 220 mg Kali für 1 g Fett, die Jodzahl zwischen 32,8—40. — Zur Bestimmung des Theobromins wird das durch Extrahiren mit Chloroform aus 10 g Cacaobohnen gewonnene Fett so lange unter gutem Durchschütteln mit einer Mischung von 150 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Theobromin gelöst ist. Man stellt nunmehr den Kolben bei Seite und filtrirt nach dem Erstarren des Fettes die Theobrominlösung ab. Dunstet man jetzt das Filtrat mit einem Ueberschuss von Magnesiumhydroxyd zur Trockne und extrahirt alsdann mit Chloroform, so geht alles Theobromin in Lösung und lässt sich nach dem Abdunsten des Chloroforms zur Wägung bringen. Während Beckurts das so resultirende Theobromin als in den Cacaobohnen frei vorkommend annimmt, glaubt er die nach dem folgenden Verfahren noch isolirbare Menge Theobromin in gebundenem Zustande annehmen zu müssen. Zu diesem Behufe wird der nach der Entfernung des Fettes mit Chloroform hinterbleibende Rückstand der gepulverten Cacaobohnen dreimal mit je 100 ccm 80 %igen Alkohols, der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert ist, heiss ausgezogen und der alkoholische Auszug nach dem Filtriren durch Abdestilliren vom Alkohol befreit. Der mit überschüssigem Magnesiumhydroxyd zur Trockne verdunstete Rückstand wird dann behufs Isolirung des Theobromins in der oben angegebenen Weise behandelt. Der Gesammtgehalt des in den Cacaobohnen enthaltenen Theobromins ergiebt sich durch Addition der in beiden Fällen gefundenen Theobrominmengen. — Die Bestimmung der Asche nach Bensemann (Repert. analyt. Ch. 1885, 180) giebt gut übereinstimmende Resultate. Beckurts fand 2,2—3,75 % Asche in den verschiedenen Sorten. — Zur Bestimmung der Stärke eignen sich die vom Fett, Theobromin, von

1) Arch. d. Pharm. 1893, 687.

der Gerbsäure und dem Zucker befreiten Bohnen; dieselben werden bei 3 bis 4 Atmosphären 3—4 Stunden mit Wasser ausgekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man, invertirt das Filtrat mit Salzsäure und titrirt mit Fehling'scher Lösung den entstandenen Zucker. Den Stärkegehalt fand Verfasser bei Bohnen verschiedener Herkunft zwischen 7,56—16,53 %.

Zur *quantitativen Bestimmung und Trennung der Cacao-Alkaloïde* (Theobromin und Coffeïn) hat W. E. Kunze[1]) folgendes Verfahren angegeben:

10 g Cacao werden mit etwa 150 ccm 5 %iger Schwefelsäure 20 Minuten lang gekocht; die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand mit kochendem Wasser ausgewaschen, worauf die Alkaloïde in der Wärme mit einem grossen Ueberschuss von Phosphormolybdänsäure gefällt, nach 24 Stunden abfiltrirt und mit 800—1000 ccm 5 %iger Schwefelsäure gewaschen werden. Filter sammt Niederschlag werden darauf in einem Becherglase noch feucht mit Barytwasser übergossen und in die alkalische Flüssigkeit wird Kohlensäure bis zur vollständigen Abscheidung des Baryts eingeleitet. Man dampft alsdann auf dem Wasserbade ein, trocknet und erschöpft den Rückstand in einem Kölbchen am Rückflusskühler mit siedendem Chloroform. Die Chloroformlösung wird in ein tarirtes Soxhlet'sches Gläschen filtrirt und auf dem Wasserbade abdestillirt, worauf das Kölbchen getrocknet und gewogen wird. Zur Trennung dieses rein weissen, fast aschefreien Alkaloïdgemisches benutzt Kunze als Fällungsmittel des Theobromins das Silbernitrat. Eine ammoniakalische Theobrominlösung liefert mit Silbernitrat einen flockigen, weisslichen Niederschlag, welcher bei längerem Kochen schliesslich die Abscheidung eines krystallinischen Körpers ergab, welcher sich als ein wasserfreies Silbersubstitutionsproduct des Theobromins erwies, von der Formel $C_7H_7AgN_4O_2$. Zur Fällung ist ein bedeutender Ueberschuss von Silbernitrat nöthig; das Erhitzen der den Niederschlag enthaltenden Flüssigkeit muss bis auf einen Rückstand von wenigen Kubikcentimetern fortgesetzt werden. Am zweckmässigsten erwies es sich, die titrimetrische Silberbestimmungsmethode mittels Rhodanammoniums in der Weise zu benutzen, dass zu der Alkaloïdlösung ein gemessenes Volum einer Silbernitratlösung von genau bekanntem Gehalte zugesetzt und nach beendeter Fällung im Filtrat und Waschwasser das gelöst gebliebene Silber mittels der Rhodanlösung, deren Wirkungswert gegen die Silberlösung vorher genau festgestellt war, titrirt wurde. (Die Silberlösung enthielt 5 g $AgNO_3$ in 100 cc, folglich 1 cc = 0,03176 g Ag; 14,7 cc $^1/_{10}$ Normal-Rhodanlösung = 5 cc obiger Silberlösung = 0,1588 g Ag, 1 cc = 0,0108 g Ag.) Aus dem verbrauchten Silber erhält man durch Multiplication mit 1,66 direct die entsprechende Menge Theobromin (168 Ag = 180 Theobromin). Um die Alkaloïde zu trennen wird das Theobrominsilber in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung neutralisirt und eingedampft; die coffeïnhaltige Flüssigkeit, mit welcher die Filtration ausgeführt wurde, wird ebenfalls neutralisirt und zur Trockne gebracht; aus den trockenen Rückständen können Theobromin wie Coffeïn leicht durch Chloroform ausgezogen werden.

H. Brunner[2]) nimmt für sich und H. Leins die Priorität des Verfahrens der quantitativen Trennung von Theobromin und Coffeïn mittels Silberverbindungen in Anspruch.

J. Thiel[3]) giebt eine Zusammenstellung und kritische Beleuchtung der verschiedenen *Methoden zur quantitativen Bestimmung von Theobromin in den Cacaopräparaten*, und berücksichtigt hierbei besonders die neuerdings veröffentlichten Arbeiten von E. Kunze sowie von H. Beckurts. Was nun zunächst die älteren

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 1. 2) Schweiz. Wochenschr. 1894, 126. 234. 242. 279. 3) Forschungsber. über Lebensm. etc. 1894, I, 106.

Verfahren betrifft, so ist sowohl das von H. Weigmann empfohlene, als auch das von Mulder angegebene nicht zu empfehlen, da in beiden Fällen ausser dem Theobromin auch das Coffeïn mit zur Bestimmung gelangt. Eine von G. Wolfram veröffentlichte Methode ist nur als eine Modification der Weigmann'schen zu betrachten. Auch die Methode von Legler vermag nur dann zuverlässige Resultate zu liefern, wenn bei der Entfettung mit Petroläther alles Coffeïn gleichfalls entfernt wird. Die von Trojanowski angegebene Methode hat keinerlei Anspruch auf Genauigkeit. Gleichfalls unbefriedigend sind die Methoden von Zipperer und von Diesing, von denen die erstere nicht den vollen Theobromingehalt erzielt, während bei der letzteren neben dem Theobromin wieder das Coffeïn mit zur Bestimmung gelangt. Nicht völlig einwandfreie Verfahren schlagen auch Süss sowie James Bell ein. In dem einen Falle wird eine richtige Bestimmung des Theobromingehaltes durch ein Verluste einschliessendes, umständliches Ausschüttelungsverfahren, im anderen Falle durch eine langwierige Reinigungsprocedur des isolirten Theobromins erschwert. Die Methoden von Kunze und Beckurts geben beide in einfacher Weise exacte Bestimmungsmethoden an, nur ist in der Arbeit von Kunze die Thatsache nicht genügend berücksichtigt, dass ein in den Cacaobohnen enthaltenes Glykosid durch verdünnte Säuren in Theobromin, Glykose und Cacaoroth gespalten wird.

Zur *quantitativen Bestimmung des Theobromins in Cacaosamen und dessen Präparaten* verfahren A. Hilger und A. Eminger[1]) wie folgt:

10 g in gröbliches Pulver zermahlener Cacaobohnen oder Cacaopräparate werden in einem Glaskolben mit etwa 150 g Petroläther übergossen und verkorkt unter öfterem Umschütteln 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, die Aetherlösung sodann abgegossen, die rückständige Masse getrocknet und davon eine bestimmte Menge zur Theobrominbestimmung verwendet. Etwa 5 g dieses Rückstandes werden mit 100 g 3—4 %ig. Schwefelsäure am Rückflusskühler zur Zerlegung des Glykosides so lange gekocht, bis die Bildung des Cacaorothes zu beobachten ist (ca. $^3/_4$ Stunden). Nun wird der Inhalt des Kolbens in ein Becherglas gespült, mit Barythydrat in Siedhitze die Schwefelsäure neutralisirt, und die ganze Masse in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand bedeckt ist, abgedampft. Der Rückstand wird in eine Papierpatrone gebracht und mit Chloroform (ca. 100 cc) abdestillirt, der hierbei verbleibende Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff dem Lösungsmittel für Fett und Coffeïn, und zwar höchstens 100 g bei Zimmertemperatur, unter zeitweiligem Umschütteln zugesetzt und eine Stunde lang stehen gelassen. Dabei gehen Fett und Coffeïn in Lösung. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit Wasser wiederholt ausgekocht, die wässrigen Lösungen vereinigt, abgedampft, das Coffeïn bei 100° getrocknet und gewogen. Das Theobromin im Rückstande von der Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff wird durch Auskochen mit Wasser aufgenommen, die wässrigen Lösungen verdampft und das Theobromin auf diese Weise frei von allen Beimengungen erhalten.

Ein *verfälschtes Cacaopulver* fand Ed. Späth[2]) lediglich aus

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 292.
2) ebenda 344.

Zucker, Santelholz und Mehl zusammengesetzt; Cacao war kaum in Spuren vorhanden.

Ueber eine *neue Chocoladenfälschung und zwar durch Paraffinöl als Ersatz für Cacaofett*, berichtet R. Pfister[1]). Dieses Paraffinöl ist dickflüssig, farblos mit Stich in's Gelbe und von deutlich blauer Fluorescenz. Spec. Gew. bei 15° 0,86, Siedep. über 300°. Ein Gemisch von 75 % Cacaobutter und 25 % Paraffinöl erstarrt erst nach mehreren Tagen. Der Schmelzpunct der Cacaobutter wurde zwischen 33,5 und 34° gefunden, während das Gemenge bei 29 zu schmelzen beginnt und erst bei 33° vollkommen klar wird.

Ueber *Fälschungen von Cacao und Chocolade* macht auch Depaire[2]) Mittheilungen. In den von ihm veröffentlichten Analysen sind Wassergehalt, Asche, Löslichkeit und Alkalinität der Asche, Cellulose, Zucker und Proteïnstoffe angeführt; es fehlen Angaben über die Natur des Fettes, sowie über die mikroskopische Untersuchung.

Ueber die *chemische Zusammensetzung der Colanuss* berichten C. Uffelmann und A. Bömer[3]). Die Analysen sind besonders im Hinblick auf die Verwendbarkeit der Cola in der Chocoladen- und Cacaofabrikation ausgeführt worden. Die Colanuss wird vielfach verfälscht und zwar nicht nur durch minderwerthige Colaarten, sondern auch durch andere Früchte, welche mit Cola nur die äussere Form gemeinsam haben. Cola Ballay Cornu und Cola gabonensis enthalten Coffeïn, während die anderen Sorten frei von Alkaloïden sind.

Zur *Geschichte der Cola;* von F. A. Flückiger[4]).

Kaffee.

T. F. Hanausek[5]) beschreibt *zwei morphologisch verschiedene Formen des Kaffeesamens,* Rechts- und Linkssamen, was zwar auch schon von anderen Forschern beobachtet, doch bisher nicht genügend beachtet wurde. Es finden sich nämlich Samen, bei welchen, wenn die Bauchseite nach oben und der keimtragende Theil dem Beschauer zugewendet ist, der Keim rechts von der Rinne und diese selbst mit ihrem Bogen nach links geöffnet ist, und solche, bei denen diese Verhältnisse umgekehrt erscheinen. Ueber die Ursache dieser Verschiedenheiten sind erst noch weitere Erhebungen anzustellen.

Das reine mittels Petroleumäther — aus *zerkleinerten Ceylonkaffeebohnen — extrahirte Fett* ist nach A. Hilger[6]) bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von gelber Farbe und schwach saurer Reaction, frei von Cholesterin und besteht aus den Glycerinestern der Oelsäure als Hauptbestandtheil mit kleineren Mengen der

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 543. 2) Rev. internat. falsif. VIII, 22. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 710. 4) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 169. 5) Arch. f. Pharm. 1894, 589. 6) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. I, 42.

Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinester, ausserdem freier Oelsäure (etwa 7 %). Die Untersuchung des Fettes geschah in üblicher Art: Verseifung mit 5 %ig. alkoholischer Natronlauge, Extraction der fertigen, trockenen Seife mit Petroleumäther behufs Nachweis der Alkohole, Zerlegung der Seife mittels Mineralsäure sowie auch Bildung der Bleiverbindungen der Fettsäure- und Oelsäuregruppe, um mittels Aether das Bleioleat zu lösen. Bei der Feststellung der einzelnen Säuren wurde das Verfahren der fractionirten Fällung mit Baryumacetat benutzt. Bei Neutralisation des Fettes bedurften 0,223 g Fett 5,9 cc, 0,355 g Fett 9,35 cc $^1/_{100}$ Normalalkali.

Eine *neue Kaffee-Art* ist der aus Brasilien eingeführte und im Garten von Kew cultivirte *Maragogipe-Kaffee.* Die Früchte sind roth mit seidenglänzender Oberfläche und geringer Pulpa [1]).

A. Stutzer [2]), der wiederholt schon auf die *Missbräuche bei der Herstellung von gebranntem Kaffee* (Glasiren, Glänzendmachen u. s. w.) aufmerksam gemacht hat, theilt neuerdings weitere Beobachtungen mit. So wird nach einem patentirten Verfahren, nach welchem der Kaffee vor dem Rösten mit Soda oder Potasche behandelt, nach eigener Angabe der Patentnehmer eine Gewichtsvermehrung des gerösteten Kaffees um 5 % erzielt. Auch die Fruchtschalen des Kaffees werden unter Patentschutz in Form ihres Extractes zur Imprägnirung des Kaffees verwerthet. Die frischen Kaffeeschalen sollen entweder mit Wasser oder mit stark verdünnter Salzsäure ausgekocht, die Abkochung durch kohlensaures Natrium neutralisirt und durch Eindampfen concentrirt werden. Während des Röstens giesst man dieses Extract zu den Kaffeebohnen in den Röstapparat und erzielt so, nach der Patentschrift, gleichfalls eine Gewichtsvermehrung von 5 %. Statt der Kaffeeschalen lassen sich nach der vorgenannten Patentschrift auch die holzigen Cacaoschalen zur Bereitung des Extractes verwenden. Von einer Firma in Bonn wird unter der Bezeichnung „Coffeïnit“ für 50 M. pro 100 kg eine Waare angeboten, die havarirten Kaffeebohnen, Ausschusswaare und geringwerthigen Sorten eine bessere Beschaffenheit geben soll. Von diesem Geheimmittel sollen, nach Angabe der Gebrauchsanweisung, 4 Liter zu 50 kg Bohnen gegossen werden. Die Bohnen quellen und erhalten am 3. oder 4. Tage nochmals je 1 Liter Coffeïnit zugesetzt. Später werden die Kaffeebohnen geröstet und der Verkäufer empfiehlt, beim Brennen noch Zucker oder 3 % seiner „Brillantglasur“ zuzusetzen.

Die *Manipulationen am gebrannten Kaffee* hat auch H. Trillich [3]) in einer ausführlichen Abhandlung eingehend geschildert. Verf. bespricht zunächst die verschiedenen Röstverfahren (Missbräuche und Misshandlungen des Kaffees), weiter den Wasser-

---

1) Chem. and Drugg. 1894, 773. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 7. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 321 u. 350; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 205. 221.

zusatz, wobei er für gerösteten Bohnenkaffee 5—6 %, bei Surrogaten bis 18 % Wasser als zulässige Grenze festgestellt haben möchte. Dies gilt selbstverständlich auch für jene Verfahren, welche die condensirten Röstdämpfe, die zu 98 % aus Wasser bestehen, unter irgend einem Vorwande dem gerösteten Kaffee wieder einverleiben. Nicht als Fälschung betrachtet er die Behandlung des Rohkaffees mit Alkalien zum Zweck der Entfernung gewisser bitter schmeckender Stoffe. Anders ist es aber, wenn diese Zusätze zu dem Kaffee während oder nach dem Rösten geschehen. Hierher gehört eine Reihe von „Verbesserungsmitteln", welche zumeist aus Zucker und Soda bestehen und eigentlich nur der Gewichtsvermehrung dienen. Andere solcher Mittel bestehen aus Surrogaten, der Zusatz derselben muss dem Käufer bekannt gegeben werden. Auch die Verwendung von Kaffeeschalenextract ist als Beschwerung anzusehen, obgleich nicht geleugnet werden kann, dass die Kaffeefruchtschalen qualitativ die nämlichen Stoffe enthalten als die Kaffeebohnen, daher zur Aufbesserung unrein schmeckender Kaffeesorten wohl geeignet wären. Allerdings liegt der Missbrauch dieses Mittels zu unreellen Manipulationen nahe. Weiter bespricht Verf. das Glasiren und Fetten. Er vertritt den Standpunct, dass ein decentes Fetten und Glasiren, weil den Anforderungen des Publicums entsprechend, seitens des Handels schwer zu umgehen sein wird, doch dürften Grenzwerthe, die heute schon aufgestellt werden können, eine Uebertreibung zu betrügerischen Zwecken genügend beschränken und den Consumenten vor Uebervortheilungen hinreichend schützen.

Der *Röstprocess des Kaffees* nach der Salomon'schen Methode scheint die anfangs gerühmten besonderen Vorzüge doch nicht in dem angeführten Maasse zu besitzen. Th. Waage[1]) fand solche Kaffees weder extractreicher, noch wohlschmeckender, noch auch besser bekömmlich, dagegen konnte derselbe wiederholt feststellen, dass die angewendete Rösttemperatur eine zu hohe gewesen sein musste, da die dunklen Bohnen einen unangenehmen Beigeschmack besassen. — Hinsichtlich des *Glasirens von Kaffee* vertritt W. die Meinung, dass es am zweckmässigsten sei, von einer Glasur überhaupt abzusehen. Immerhin könne eine sehr geringe Beigabe von Zucker, zumal wenn dieselbe stets sichtbar auf der Verpackung bemerkt sei, nicht gerade als Fälschung bezeichnet werden, was bei einem höheren Zuckergehalte unzweifelhaft zutreffe. Das Glänzendmachen des Kaffees mit anderen Stoffen als Zucker müsse dagegen stets als Fälschung angesehen werden.

A. Gawalowski[2]) sieht sich veranlasst, darauf aufmerksam zu machen, dass er zuerst (1892) über die missbräuchliche Anwendung von *Paraffinöl als Kaffeeglasur* hingewiesen habe.

Malzkaffee und Kaffeesurrogate. H. Trillich[3]) bespricht die

1) Ber. d. pharm. Ges. 1894, Hft. 12. 2) Pharm. Centralh. 1894, 706. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 203; Pharm. Centralh. 1894, 387; Apoth. Ztg. 1894, 331.

augenblicklich in dem Handel vorkommenden Präparate und theilt eine grosse Anzahl Analysen derselben mit. Nach ihrem Ursprung und ihrer Darstellung lassen sich — abgesehen von der lediglich den Kathreiner'schen Fabricaten zukommenden Imprägnirung mit Kaffeeschalen-Extract — drei grössere Gruppen unterscheiden:

I. Geröstetes, ungemälztes Getreide (Korn, Gerste, Weizen) entweder direct lufttrocken oder nach vorangegangener An- und Durchfeuchtung geröstet. Der Bruch dieser trocken gerösteten Sorten ist mehlig braun, bei feucht gerösteten glasig braun, der Absud tiefbraun, sich langsam klärend; er färbt sich mit Milch grau, missfarbig. Der Geschmack wechselt von sehr bitter und brenzlich bis zu „teigig", leer und nichtssagend, bei älterem Materiale ranzig. Haltbarkeit von kurzer Dauer.

II. Gemälztes, trocken geröstetes Getreide (Malz von Gerste oder Weizen). Im Bruche mehlig braun, oft nur gelb. Aufguss ist schwarzbraun, mit Milch grau; Geschmack bitter und brenzlich oder süsslich fad und leer. Haltbarkeit besser als bei I.

III. Geröstetes, vor der Röstung durchfeuchtetes Malz. Im Bruche krystallinisch (glasig), schwarz, bei heller Oberfläche glänzend. Der Aufguss ist kaffeefarbig, Geschmack süsslich malzartig, mit Milch hellgelbbraun. Enthält häufig so viel freie Säure, dass die Milch gerinnt. Haltbarkeit ziemlich bedeutend.

Als vierte Gruppe kommen Präparate hinzu, die Mischungen aus Getreide- und Malzkaffee mit anderen Kaffeesurrogaten darstellen.

Fast alle diese Handelssorten sind glasirt. Verf. legt wie schon früher bei Beurtheilung solcher Fabricate das Hauptgewicht auf den Wohlgeschmack, der allerdings vielfach durch subjectives Empfinden beeinflusst sein wird, und erst in zweiter Linie ist der Wassergehalt und die Extractausbeute aus der Trockensubstanz bei der Bewerthung zu berücksichtigen. Was diesen letzteren Umstand anbelangt, so ergeben die Untersuchungen neuerdings, dass es unmöglich ist, Malzkaffee mit 80 % löslichen Stoffen zu erzeugen, ausserdem aber noch ferner die Thatsache, dass es in Bezug auf die Menge der löslichen Stoffe gleichgültig ist, ob Malz oder ungemälztes Getreide verarbeitet wird. Was die Acidität dieser Präparate anbelangt, so dürfe 25 cc Normalkali für 100 g Kaffee als Aciditätsgrenze betrachtet werden.

Die *Methoden der Untersuchung der Kaffeesurrogate* hat L. Medicus[1]) zum Gegenstand eines Referates gemacht. Derselbe sieht die Hauptaufgabe der Untersuchung in der mikroskopischen Prüfung und in der Erkennung der Schimmelpilzkolonien. Die chemische Prüfung deckt sich im Wesentlichen mit den Vereinbarungen der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angewandten Chemie und wäre, vorausgesetzt dass nicht auf Grund der mikroskopischen Prüfung auf den einen oder anderen Bestandtheil einzelner Pflanzen Rückstand zu nehmen ist, auf Bestimmung des Wassergehalts, des in Wasser löslichen und in Wasser unlöslichen Antheils, des Zuckers, des durch Säuren sich bildenden Zuckers, des Stickstoffs, Fettes, der Rohfaser, der Asche, des Sandgehalts der Asche und event. des Coffeingehalts zu beschränken. — Verf. betont die Nothwendigkeit der Feststellung des Begriffs „Surrogat";

1) XIII. Vers. d. fr. Verein. bayer. Vertr. d. angew. Chem.

der Name des betreffenden Fabricats solle stets die Zusammensetzung desselben erkennen lassen, wozu Reichsvorschriften anzustreben seien. —

Der Correferent H. Trillich [1]) stellte folgende Grundsätze für die *Beurtheilung von Kaffeesurrogaten* auf:

1. Kaffeesurrogate oder Kaffeemischungen sind, wenn sie unter richtigem Namen, d. h. einer der wirklichen Zusammensetzung entsprechenden Bezeichnung verkauft werden, nicht zu beanstanden. Namen dagegen, die irre leiten sollen oder voraussichtlich irre leiten werden, sollten ausgemerzt werden. Als irreleitende Bezeichnung kann das Wort Kaffee in Verbindung mit dem Rohstoffnamen nicht angesehen werden.

2. Als verdorben sind Kaffeesurrogate zu bezeichnen, wenn sie ganz oder theilweise mit Schimmelpilzen durchsetzt, gesäuert oder mit auffälligen Geschmacksfehlern behaftet sind, ferner wenn sie verkohlte Theile in grösserer Menge enthalten. Bei Getreidekaffee ist ein Säuregrad = 25 cc Normalalkali auf 100 g Trockensubstanz das Zeichen einer übermässigen Säuerung. Verdorben sind ferner die Kaffeesurrogate, welche aus verdorbenen Rohmaterialien hergestellt wurden.

3. Verunreinigt oder verfälscht sind Kaffeesurrogate, welche Bestandtheile enthalten, die auf den Etiketten nicht angegeben sind, oder wenn nach Landes- und Handelsbezeichnung diese Bestandtheile als unter die gewählte Bezeichnung fallende nicht zu erachten sind, ferner wenn der Aschengehalt 5—8 %, der Sandgehalt darin 2 % übersteigt.

4. Gesundheitsschädlich sind Kaffeesurrogate, wenn sie Coffeïn in Substanz zugesetzt oder giftige Metallverbindungen enthalten, bezw. nach Maassgabe der Ansichten der Medicin.

Als Grenzzahl für den Sandgehalt schlägt Trillich vor, für Leguminosen-, Cerealien-, Eichel- und Feigen-Kaffee 1 % anzunehmen, für Gesammtasche etwa 5 %. Birnbaum hat für Cichorienkaffee 2 % Sand und 6 % Reinasche vorgeschlagen. Trillich glaubt den Gesammtaschegehalt auf 7 % festsetzen zu sollen. Für die Berechnung der Resultate wird der Berechnung auf Trockensubstanz der Vorzug gegeben.

Unter der Bezeichnung *Afrikanischer Nussbohnenkaffee* wird von Gebr. Schmidt Nachf. Bockenheim a/M. ein *Kaffeesurrogat* in den Handel gebracht, welches nach E. v. Raumer [2]) aus den gespaltenen und gerösteten Bohnen der afrikanischen Erdnuss „Arachis hypogaea" besteht, und das seinem äusseren Ansehen nach eine grosse Aehnlichkeit mit wirklichen Kaffeebohnen besitzt.

Das *Leidenfrost'sche Kaffeesurrogat* wird nach Mittheilungen von V. Vedrödi [3]) in einem besonderen von Leidenfrost construirten Apparat aus Cichorien derart hergestellt, dass die beim Rösten des Kaffees entweichenden aromatischen Producte, insbesondere das Coffeol, in Cichorien aufgefangen werden. Cichorien-Kaffee erhält dadurch den angenehmen Geschmack und Geruch des ersten Kaffees, ohne jedoch die diesem durch das Coffeïn bedingten übrigen Eigenschaften zu besitzen.

Einige Bemerkungen hierzu veröffentlichte H. Trillich [4]).

Künstliche Kaffeebohnen, welche schon seit längerer Zeit in Deutschland aus Cichorienpulver, Eichelkaffee und geröstetem Brod mit Hilfe eines Bindemittels, wie Dextrin oder Traubenzucker, durch Maschinen gepresst

1) XIII. Vers. d. fr. Verein. bayer. Vertr. d. angew. Chem.
2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, 293; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 222. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 158. 190. 4) ebenda 173.

werden, wurden von Cazeneuve[1]) untersucht. Der wässrige Aufguss gab mit Bleisubacetat keinen Niederschlag, enthielt also weder Cichorie noch Eichel, und es bestand dieser Kaffee lediglich aus geröstetem Brod und Dextrin.

Bezüglich der *Kaffee-Surrogate* hat der Regierungsrath des Cantons Zürich nachstehende Verordnung erlassen: „Die mit Kaffeesurrogaten handelnden Firmen werden angewiesen, bis zum 1. Juli 1894 auf den Etiquetten etc. nach folgender Vorschrift die Bezeichnung ihrer Kaffeesurrogate durchzuführen. Wenn ein Kaffeesurrogat nur einen Bestandtheil enthält, so ist derselbe als Titel und Aufschrift zu verwenden, z. B. Cichorienkaffee, Malzkaffee. Wenn dasselbe eine Mischung aus mehreren Bestandtheilen ist, so muss der Haupttitel „Kaffeesurrogat" lauten; ausserdem sind entweder die hauptsächlichsten Bestandtheile auf der Etikette anzugeben, oder alle Bestandtheile der Gesundheitsbehörde zu nennen."

Ein „*echter holländischer Kaffee-Extract*" war, wie M. Mansfeld[2]) festgestellt hat, nichts weiter als gebrannte Melasse. „*100 Gulden-Feigenkaffee*" war mit zerstossenen Pflaumenkernen verfälscht; „*echt, feinster Gesundheits-Feigenkaffee*" enthielt Bohnenmehl und kleine Steinchen; *Bischof-Kaffee* enthielt neben wenig Kaffee hauptsächlich Roggen und Gerste nebst viel Kornrade.

Herstellung eines Kaffees durch Vermischen eines Extractes aus rohem Kaffee mit einem gerbstoff- und einem zuckerhaltigen Extract. D. R.-P. 75897 für F. E. Eckhardt in Dortmund.

Verfahren zum Rösten oder Darren von Kaffee, Cacao, Cichorie, Malz und dergl. D. R.-P. 76449 für D. Grove (Berlin).

Behandlung der Kaffeebohnen. F. Kathreiner's Nachfolger. D. R.-P. 71873. Aus Kaffee- oder Cacaoschalen wird durch wiederholtes Auskochen mit Wasser oder mit 0,1 %iger Salzsäure ein Extract hergestellt, das mit doppelkohlensaurem Natrium neutralisirt und durch Eindampfen concentrirt wird. Dies Extract wird kochend heiss mittels eines Zerstäubungsapparates in die in einem Röstapparat befindlichen Kaffeebohnen eingespritzt.

Kaffeesurrogat. D. R. P. 71462 für F. Kathreiner's Nachfolger. Bei der Herstellung von Kaffeesurrogaten aus Getreide und Malz nach Pat. 65300 kann das wässerige Kaffeeextract durch wässerige Auszüge aus ungerösteten Cacaoschalen ersetzt werden.

Kaffeerösten. A. Brougier. D. R.-P. 72384. Das Verfahren von Pat. 71873 wurde dahin abgeändert, dass der Kaffee, wenn er durch Havarie oder durch sonstige Umstände einen unangenehmen Beigeschmack erhalten hat, zunächst mit einer Kalklösung und dann erst mit einem Extract aus Kaffee- oder Cacaoschalen behandelt wird.

Herstellung eines entölten Kaffeeauszuges. D. R.-P. 72284 für Koeckritz, Brandes und Co. Berlin.

Thee.

Neue Berichte über Theecultur in China, Ceylon und Java; von F. A. Flückiger[3]).

A. Bukowsky[4]) hat eine Abhandlung über die *Verfälschung des Thees* veröffentlicht, aus welcher zu entnehmen ist, dass die aus den Küchen abfallenden, ausgezogenen Theeblätter in Warschau im Grossen aufgekauft und zur Verfälschung des Thees verwendet werden. Bei dem grossen Theeconsum in Russland dürfte sich das Sammeln der Theeabfälle, welche mit 40—50 Ko-

1) Petit. mon. de la pharm. 1894, 1513. 2) durch Pharm. Centralh. 1894, 650. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I. 196. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 534.

peken pro Pfund an die Hotelküchen bezahlt werden, wohl lohnen. Ausserdem sind Heidelbeerblätter, welche unter dem Namen *„Kaukasischer Thee"* in Russland gebräuchlich sind, ein nach Warschau in grossen Mengen eingeführtes Theesurrogat.

Hinsichtlich der Untersuchung ist nach Fabian [1]) darauf zu achten, dass das Aroma des *kaukasischen Thees* dem des chinesischen Thees sehr ähnelt; auch der Geschmack des Aufgusses ist ähnlich, herb, der Extractgehalt ist bedeutend, aber Coffeïn fehlt ganz.

A. Hilger und Fr. Tretzel [2]) haben sich damit beschäftigt, den *reinen Gerbstoff der Theeblätter* abzuscheiden und dessen chemische Charakteristik, welche von den Autoren sehr verschieden angegeben wird, festzustellen. Grüne Theeblätter — und zwar einer Theesorte absoluter Reinheit — wurden zerkleinert, mit siedendem Wasser vollkommen erschöpft, die erhaltenen Auszüge nach der Filtration bis zur Consistenz eines dünnflüssigen Zuckersirups concentrirt und hierauf allmählich mit Essigäther, welcher vor der Verwendung über Magnesiumoxyd gestanden hatte, ausgeschüttelt; hierbei wurde stets noch soviel Aether zugesetzt, bis gerade eine scharfe Trennung der Aetherschichte von der concentrirten wässerigen Lösung eintrat. Die vereinigten Aethermischungen, welche Gerbstoff neben Chlorophyll und dessen Umwandlungsproducten enthielten, wurden destillirt und die hierbei verbleibenden Rückstände mit Wasser behandelt; beim Verdunsten der wässerigen Lösung blieb der Gerbstoff vollkommen aschefrei zurück. Derselbe bildet ein chocoladebraunes Pulver, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid tiefblaue Färbung, mit Leimlösung und den übrigen zur Ausfällung der Gerbstoffe benutzten Metallsalzen Fällungen. Die Elementaranalyse und das Verhalten der Acetylverbindung dieses Gerbstoffes führte bezüglich der chemischen Constitution und der sonstigen Eigenschaften zu dem Ergebniss, dass der Theegerbstoff als ein Digallussäureanhydrid aufgefasst werden darf und keinen Glykosidcharakter besitzt.

Gewürze.

Aus der *Geschichte der Gewürze;* von C. Hartwich [3]).

Ueber die *Wirkung der Gewürze auf die Verdauung;* von Gottlieb [4]).

Fortschritte in der Untersuchung der Gewürze und deren Fälschungen; von T. F. Hanausek [5]). Ein Bericht über neuere Forschungen und Mittheilungen auf diesem Gebiet.

Ueber *einige, im Wiener Handel vorgekommene Gewürz-*

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 680. 2) Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. zur Hyg. u. s. w. 1893, 40. 3) Apoth. Ztg. 1894, 401, 415, 439; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 239. 4) Pharm. Centralh. 1894, 394. 5) Chem. Ztg. 1894, 723.

fälschungen berichtete T. F. Hanausek[1]). Piment war mit braun gefärbtem Steinnuss-Mehl, mineralischer Kohle, Holzmehl; Schwarzer Pfeffer mit Fruchtspindeln, Abfall von weissem Pfeffer, Olivenkern-Mehl und Holzmehl (Tannenholz), verfälscht; Zimmtpulver mit Haselnussschalen, an den charakteristischen Steinzellen erkennbar; nach den von R. Pfister angegebenen Kennzeichen musste der fragliche Zimmt als dem Cinnamomum Burmanni Bl. entstammend erkannt werden. Senfmehl enthielt reichlich Weizenstärke. Verf. glaubt, dass der Stärkezusatz schon aus hygienischen Gründen nicht zu beanstanden sei, indem die Stärke zur Milderung der übermässigen Schärfe dienen könne. Das makroskopische Bild zeigte nur wenig Bruchstücke der Samenschale, woraus zu schliessen ist, dass das Pulver von geschältem Samen herstammt.

Ueber die *Gewürzfälschungsmittel* machte T. F. Hanausek[2]) einige Mittheilungen. Danach ist Pfeffermatta das Mehl der Abfälle, welche beim Schälen verschiedener Hirsearten entstehen. Die gemahlene Hirsekleie besitzt völlig das Ansehen gemahlenen Pfeffers. Als Zimmtmatta kommt dasselbe Material, mit einem mineralischen Farbstoff zimmtbraun gefärbt, in den Handel. Pimentmatta hingegen besteht aus gepulverten, gedörrten Birnen, meist Holzbirnen. Letzteres Material findet noch ausgebreitete Verwendung zur Fälschung der Kaffeesurrogate, indem Feigen- und Cichorienkaffee reichlich damit gemischt wird (also eine Fälschung der Kaffeefälschung!). Als Pfeffermatta für weissen Pfeffer wurde auch Weizenmehl und gemahlenes Gerstenmalz ausfindig gemacht. Gegenwärtig scheint Matta im Handel nur ausnahmsweise vorzukommen. Die Fälschungsmaterialien für Gewürze sind neuerdings besonders Olivenkerne, Palmkernmehl, Pfefferabfall und Getreidemehl.

Verfälschungen der Gewürze in den Vereinigten Staaten. Senf. Die hauptsächlichste Methode ist die Verfälschung mit Mehl oder Gips, welches dann ein Nachfärben mit Curcuma erfordert, um die Farbe herzustellen. Ausserdem wird sehr häufig das fette Oel durch Abpressen entfernt. Die Samen lassen sich dann leichter zermahlen, so dass dies Entfernen des Oeles schon nicht mehr als Verfälschung angesehen wird. Schwarzer und weisser Pfeffer. Die aus Baltimore bezogenen Proben enthielten nur wenig Pfeffer, hauptsächlich aber Zwiebackpulver, Mehl, Cayenne und Kohle, zum Theil so wenig zermahlen, dass mehrere Zumischungen schon mit blossem Auge zu erkennen waren. Als weitere Verfälschungen werden noch genannt: Reis, Senf, Cacaoschalen, Bohnen, Kleie etc. Cayennepfeffer wird hauptsächlich verfälscht mit Reismehl, Salz, Staub, Cerealien, Curcuma und Mineralroth. Ingwer wird verfälscht mit Weizenmehl, Stärke, Curcuma, Senf und Cayennepfefferschalen. Nelken.

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894. 95, 115 u. 157; Apoth. Ztg. 1894, 582. 2) Apoth. Ztg. 1894, 243.

Als Verfälschungsmittel der Nelken sind aufgefunden worden: Ausziehen des ätherischen Oeles, Hinzumischen geringwerthiger Nelkenstiele, Piment, mineralische Stoffe, Cacaoschalen, Mehl, Bohnenmehl etc. Zimmt. Im Zimmtpulver wurden gefunden: Holzmehl, Bohnenmehl, Stärke, Schalen, Kohle, mineralische Stoffe etc. Muskatnuss und Macis werden besonders mit Stärke, Cerealien und ähnlichen Stoffen verfälscht. — Die Verfälschung aller dieser Gewürzpulver wird in grossem Maasstabe betrieben, so dass nur der Bezug von ganzen Drogen vor schweren Verlusten zu schützen vermag [1]).

Zur *Feststellung ausgezogenen Ingwers* dient zunächst die Menge der in heissem Wasser löslichen Asche. Hier sind von Dyer und Gilbert 1,9 bis 3 %, im Durchschnitt 2,7 als Grenzwerthe festgestellt worden, während Young 1,8—2,6 %, berechnet auf wasserfreie Substanz, gefunden hat. Pearmain fand folgende Werthe: Total-Asche 3,1—5,0; in heissem Wasser lösliche Asche 1,8—2,7; Aetherextract 2,5—5,0; Alkohol-Extract nach der Behandlung mit Aether 2,7—3,4. Ausserdem bestimmen Allen und Moor [2]) noch die Menge der Auszüge mit kaltem Wasser und Alkohol im Ingwerpulver, um genauere Anhaltspuncte zu ermitteln. Es ergab sich hierbei, dass durch die gleichzeitige Bestimmung der löslichen Aschenantheile und des Kaltwasser-Auszuges sichere Merkmale erhalten werden, welche gestatten, ein ausgezogenes Ingwerpulver sofort zu erkennen. Der lösliche Aschenantheil darf niemals unter 1 %, der Kaltwasserauszug niemals unter 8 % betragen.

Alfr. H. Allen [3]) hat in *Ingwerproben* mit auffallend hohem Aschengehalt Gips nachgewiesen und zwar in einer Menge von 8 % $CaSO_4$ oder 10,1 % $CaSO_4 + 2H_2O$.

Zur *chemischen Charakteristik der Bombay-Macis;* von A. Hilger [4]).

Zur *Bestimmung der ätherischen Oele, besonders in den Gewürznelken und in der Muskatblüthe* benutzt W. Lenz [5]) als Lösungsmittel salicylsaures Natrium. Das Untersuchungsobject wird mit Natriumsalicylatlösung angerührt, in bekannter Weise Wasserdampf durch den Retorteninhalt geleitet, das Destillat mit Chlornatrium nahezu gesättigt, mit Aether ausgeschüttelt, die abgeschiedene ätherische Lösung mit etwa 20 g geschmolzenem Chlorcalcium 3—4 Tage zur völligen Entwässerung stehen gelassen, die entwässerte Aetherlösung dann in ein tarirtes Kölbchen abgegossen und bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur langsam verdunstet, indem man durch das Bestimmungskölbchen einen Strom durch concentrirte Schwefelsäure geleiteter Luft streichen lässt, bis der Geruch nach Aether verschwunden ist,

1) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1251, 1047. 2) The Analyst 1894, 124. 3) Analyst 1894, 217. 4) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 136; s. auch Jahresber. 1893. 5) Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, Heft 2; Apoth. Ztg. 1894, 471.

und das Gewicht des Kölbchens bei Wägungen von 5 zu 5 Minuten keine Differenz mehr zeigt. Verf. fand, dass die Salicylatdestillation fast 2 % Oel mehr gewinnen liess, als die Destillation beim Anrühren mit Wasser allein. Dies Mehr an Oel ist jedoch nicht durch die lösende Wirkung des Salicylates auf das Oel bedingt, sondern durch Lösung des das Oel einschliessenden Gewebes.

Zur *mikroskopischen und chemischen Prüfung von Gewürznelken* lieferte Henry Kraemer[1]) einen Beitrag. Zur Prüfung von Gewürznelken auf Stärke schüttelt Verf. eine bestimmte Menge Nelken mit einer bestimmten Menge Wasser, bringt von der Mischung 2—3 Tropfen auf den Objectträger und zählt unter dem Mikroskop die in einem qmm enthaltenen Stärkekörner. Den Procentgehalt an Stärke ermittelt er durch Vergleich mit vorräthig gehaltenen Mischungen von Nelken und gewissen Stärkesorten. — Zur Bestimmung des Oelgehaltes wird ein bestimmtes Quantum Nelken mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug auf einem Uhrglas mit alkoholischer Kalilauge zusammengebracht, wodurch aus dem Nelkenöl Eugenolkalium gebildet wird. Der Aether wird verdampft, der Rückstand mit einer bestimmten Menge Wasser angerührt; aus der Zahl der in einer gewissen Menge dieser Mischung vorhandenen Krystalle, die unter dem Mikroskop gezählt werden, will Verf. den Gehalt der Nelken an Nelkenöl berechnen können. — Die Bestimmung des ätherischen Oeles und des in diesem als Hauptbestandtheil vorhandenen Eugenols nach Thoms ergab gute Resultate.

Ueber *Verfälschung von Gewürzen (Nelkenpulver und Zimmtpulver) durch Santelholz* berichtete Ed. Spaeth[2]).

Ein von W. Busse[3]) angegebenes *Verfahren zur Untersuchung von Pfefferpulver* beruht auf der Feststellung des Gehaltes an denjenigen färbenden Körpern, welche sich ausschliesslich in den Pfefferschalen finden, dem Fruchtinnern dagegen fehlen. Diese braunen Pigmentkörper, welche Busse für Abkömmlinge des Pyrogallols hält, besitzen Eigenschaften, die sie als Ausgangsmaterial für ein analytisches Verfahren wohl geeignet erscheinen lassen, da dieselben sich aus mit Alkohol erschöpftem Pfefferpulver vollständig durch wässerige Alkalien ausziehen lassen und als Bleiverbindungen quantitativ bestimmt werden können.

Zur Ausführung des Verfahrens werden 5,0 der sorgfältig vorbereiteten trockenen Substanz mit absolutem Alkohol vollkommen extrahirt und von den letzten Spuren des Extractionsmittels durch Alkohol befreit. Das trockene Pulver wird dann mit wenig kaltem Wasser zu einem Brei angerieben und mit 50—60 cc siedendem Wasser in einen Kolben von 200 cc Inhalt gespült. Dann werden 25 cc einer 100 g NaOH im Liter enthaltenden Natronlauge zugesetzt und am Rückflusskühler 5 Stunden unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbade digerirt. Darauf wird die Flüssigkeit mit conc. Essigsäure

1) Amer. Journ. of Pharm. 1894, No. 10; Apoth. Ztg. 1894, 870.
2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. I. 23.
3) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt Bd. IX, Heft 3.

bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, in einen 250 cc fassenden Messkolben gegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach kräftigem Durchschütteln wird 12 Stunden bei Seite gestellt und dann am vortheilhaftesten mittelst Saugpumpe und Witt'scher Platte durch ein doppeltes Filter abfiltrirt. 50 cc des Filtrats werden im Messkolben von 100 cc Inhalt mit conc. Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction und darauf mit 20 cc einer 100 g im Liter enthaltenden, ebenfalls schwach essigsauren Lösung von Bleiacetat versetzt. Nach vorsichtigem Umschwenken wird einige Minuten bei Seite gestellt, dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und stark umgeschüttelt. Nach dem Absetzen wird durch ein kleines Faltenfilter filtrirt. 10 cc des Filtrats werden nun in ein Becherglas gebracht, welches etwa 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) enthält, und die Mischung mit 50 cc absolutem Alkohol versetzt. Nach längerem Absetzenlassen wird durch ein aschefreies Filter filtrirt und mit 80 %igem Alkohol ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird mit dem Filter verascht und nach nochmaligem Befeuchten mit Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz vorsichtig geglüht. Den Bleigehalt der auf diese Weise gewonnenen Menge Bleisulfat berechnet man durch Multiplication mit 0,6822 und subtrahirt die erhaltene Zahl von dem vorher für 2 cc der empirischen Bleilösung festgestellten Bleiwerthe. Hat man gefunden, wie viel Bleiacetat zersetzt ist, so wird die gewonnene Differenz, welche 0,1 Pfeffersubstanz entspricht, auf 1,0 Substanz umgerechnet.

Busse bezeichnet diejenige Menge metallischen Bleies, welche durch die im Auszuge auf 1,0 getrocknetem Pfefferpulver enthaltenen bleifällenden Körper gebunden wird, als die „Bleizahl". Diese wird bei guten Pfeffersorten zwischen 0,047 und 0,075 schwankend gefunden, während sie bei Fruchtschalen und Spindeln 0,12—0,143 beträgt. Weisser geschälter Pfeffer hingegen ergiebt 0,006 bis 0,013.

Ueber die *Paradieskörner und deren Nachweis im Pfeffer* berichtet T. F. Hanausek[1]). Das charakteristische Merkmal werden die Oberhautzellen und das Perisperm abgeben. Ferner ist noch darauf hinzuweisen, dass conc. Schwefelsäure das Pfefferperisperm roth, nach 12 Minuten rothgelb färbt, während das Perisperm der Paradieskörner nicht gefärbt wird. Die Arbeit ist mit zahlreichen Abbildungen versehen.

Gelegentlich der Beanstandung eines *Safrans,* welcher 7 % Asche ergeben hatte und sicherlich nicht mit mineralischen Stoffen beschwert war, hat John Barclay[2]) 33 Safransorten, deren Reinheit verbürgt war, untersucht; er erhielt im Mittel 12,37 % Wassergehalt, 6,32 % Asche auf Trockensubstanz berechnet. Diese Zahlen würden also als die zulässigen Grenzen zu betrachten sein. Nach dem Deutschen Arzneibuch sind sogar 14 % Wassergehalt und 7,5 % Asche der Trockensubstanz zulässig.

Zur *Erkennung einiger Safransurrogate* lieferte A. Alessi[3]) einen Beitrag. Derselbe unterscheidet das in kleinen Dosen unschädliche und (in Italien) zum Färben von Nahrungsmitteln zulässige S-Naphtholgelb und das giftige Martiusgelb durch folgende Merkmale: Naphtholgelb S ist rein gelb, Martiusgelb oft (nicht

---

1) Chem. Ztg. 1893, 1766; s. auch Jahresber. 1893.
2) Pharm. Journ. Transact. 1894, No. 1235, 692.
3) Selmi. 1894, IV, 65; Chem. Ztg. 1894, Repert. 132.

immer) orange. Beide Farbstoffe sind in Wasser löslich, aber nur die Lösung des zweiten giebt bei Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag. Zur Identificirung dieses Niederschlages wird es (0,5 g) auf einem Filter ausgewaschen, dann in siedendem ammoniakalischem Wasser gelöst, und die siedende Lösung mit 15 Tropfen conc. Cyankaliumlösung versetzt, wodurch die Lösung eine braune Farbe annimmt und nach kurzer Zeit einen braunen Niederschlag giebt, welcher auf einem Filter mit Wasser gewaschen wird, bis das Waschwasser fast farblos erscheint. Wird dann eine Spur des Niederschlages mittels eines Glasstabes abgenommen und mit conc. Schwefelsäure gemischt, so erscheint eine schön rothe bis violette Färbung durch Bildung des Indophans von Sommaruga. Diese Reaction ist für das Martiusgelb charakteristisch und es lässt sich hierdurch von den gleich giftigen und noch als Safransurrogate gebrauchten Dinitrokresol und Hexanitrodiphenylamin unterscheiden. — Zur Erkennung des Naphtholgelb S (bezw. der in demselben enthaltenen Sulfongruppe) verpufft man in einem Porcellanschälchen eine kleine Menge der Substanz mit wenig Natriumcarbonat und Salpeter (beide völlig schwefelfrei!). Man löst die rückständige Masse in verdünnter Salzsäure und setzt Baryumchlorid zu. Naphtholgelb S giebt dann, wie überhaupt alle Sulfonverbindungen, einen Niederschlag von Baryumsulfat.

Ueber die *Verwendung der Capillaranalyse bei der Safranuntersuchung* berichtet R. Kayser[1]). Der wässerige Auszug wird mit Alkali versetzt und digerirt, sodann mit Säure neutralisirt. Durch diese Behandlung wird der Safranfarbstoff grösstentheils entfernt, so dass bei Gegenwart von Theerfarbstoffen die einzelnen Zonen des Papierstreifens reinere Farbstoffe ansammeln, mit denen sodann reinere Reactionen erhalten werden können.

Die *Safranfälschungen;* von T. F. Hanausek[2]).

Zur *Unterscheidung von echtem und giftigem Sternanis;* von R. Pfister[3]). Während Th. Waage den Unterschied der Aleuronkörner für wenig bemerkenswerth hält und, wenigstens in der Form, einen durchgreifenden Unterschied nicht hat finden können, hält Pfister seine vor einigen Jahren gemachten Mittheilungen, wonach die Aleuronkörner der Samen ein sicheres Unterscheidungsmerkmal beider Sternanissorten bieten, aufrecht.

Zur *Kenntniss der Zimmtrinden;* von R. Pfister[4]).

Bier.

Entwurf für den Codex alimentarius austriacus. Gruppe „Bier“[5]).

1) XIII. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chemie.

2) Nach M. Kronfeld, Geschichte des Safrans und seiner Cultur in Europa, nebst U. Petrak's Anleitung zum Safranbau und einem Anhange: Die Safranfälschungen von T. F. Hanausek; Referat in Viertelj. Chem. der Nahr. u. Genussm. u. s. w. 1894, 49.

3) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1894, 233.

4) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. 1894, 70; s. auch Jahresber. 1893.

5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 91; Forschungsber. Lebensm., Hyg. for. Chem. 1894, I, 353.

Bericht über die Fortschritte in der Bierbrauerei; von C. J. Lintner jun.[1]).

Eine neue Methode zur Analyse des Bieres hat H. Tornöe[2]) angegeben. Eine Dichtebestimmung (s) des Bieres, sowie eine Bestimmung des Brechungsindex (n) des Bieres ergeben im Verhältniss zu denjenigen des destillirten Wassers bei 15° nach der Theorie der verdünnten Lösungen zwei von einander unabhängige Gleichungen zur Bestimmung des Alkoholgehaltes (a) und des Extractgehaltes (e) des Bieres. Zur Bestimmung des Brechungsindex wurde ein Spectrometer von Hallwachs derart modificirt, dass das die beiden Flüssigkeiten, Wasser und Bier, enthaltende Gefäss, welches in der Mitte mit einer verticalen Scheidewand versehen ist, an den beiden Endflächen parallele, plangeschliffene Spiegelglaswände trägt, welche beide auf der genannten Scheidewand vertical stehen. An der Kreistheilung des Spectrometers misst man die Abweichung des längs der Scheidewand streichenden Lichtstrahls einer Natriumflamme in zwei gegen einander 180° gedrehten Stellungen des Glasgefässes. Zur Bestimmung der beiden gesuchten Grössen dienen die Gleichungen $s - 1 = K_1 e - K_4 a$ und $n - 1 = K_2 e + K_4 a$, worin die Constanten $K_1 K_2 K_3$ und K_4 bestimmt sind. Bei obergährigen Bieren stimmen die berechneten Werthe genau mit den nach chemischen Methoden direct ermittelten überein. Für untergährige Biere ist dagegen eine kleine Correction an den berechneten Zahlen anzubringen. Verf. empfiehlt die Methode für die amtliche Biercontrole, da eine Bestimmung mit einer Genauigkeit von 0,05 % im Alkohol- und Extractgehalt von zuverlässigen, aber wenig chemisch gebildeten Personen in kurzer Zeit nach einiger Uebung ausgeführt werden könne. Für die practische Controle sind die Werthe des spec. Gew. sowie diejenigen des direct am Spectrometer abgelesenen Winkels in eine Tabelle eingeführt, woraus mittels einer Interpolationstafel die gesuchten Werthe von a und e direct herauszufinden sind.

Voigt[3]) besprach im Chemischen Club zu Erfurt ein *Viscosimeter,* wie man es bis in die neuere Zeit benutzt hat, um bis zu einem gewissen Grade die *Qualität der Biere* zu beurtheilen.

Zur *Untersuchung hefetrüber Biere;* von H. Will[4]).

Die *Anwendung physikalischer Methoden zur Beurtheilung von Bier* ist neuerdings in den Kreis der Betrachtung gezogen worden. J. Regensburger[5]) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, welche sich einerseits auf die Gefrierpunctsbestimmung mehrerer Biersorten zum Zweck des quantitativen Nachweises von Alkohol und Extract und andererseits auf die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Biere behufs Erkennung der Säuren und der Aschenbestandtheile erstreckten.

---

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 275, 325.
2) Chem. Ztg. 1894, 1821. 3) Pharm. Ztg. 1894, 228. 4) Forschungsber., Lebensm., Hyg., for. Chemie I, 389. 5) Inaug. Diss. Erlangen 1894; Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 217.

Ueber *Bier mit „chlorigem" Geruch und Geschmack in Folge von Verwendung von anormalem, stark salpetersäurehaltigem Wasser* berichtet Wilhelm Windisch[1]).

Ueber die *Wirkung der Mineralbestandtheile des Wassers auf den Charakter des Bieres:* von J. R. Readman[2]).

Ueber eine *theilweise Zersetzung des Bieres, der Würze und des Hopfens in Folge des Siedens, und deren Beziehungen zur Kohlensäurebestimmung und zum Nachweis der schwefligen Säure;* von H. Elion[3]). Neben Kohlensäure fand Verf. beim längeren Kochen von Würzen und Bieren, sowie Hopfenauszügen stets deutlich nachweisbare Mengen Schwefelwasserstoff und nimmt an, dass die Gegenwart des Schwefelwasserstoffes den Nachweis kleiner Mengen schwefliger Säure im Hopfen und Biere erschweren muss. Zum sicheren Austreiben der Kohlensäure im Biere ist Sieden durch 5—10 Minuten genügend. (Schon im Jahre 1882 hat Aubry den Nachweis geliefert, dass beim Destilliren von Bier fortwährend Schwefelwasserstoff auftritt und diese Erscheinung die Resultate der Bestimmung der schwefligen Säure zu beeinträchtigen geeignet ist.).

Die *Bestimmung der Kohlensäure im Bier mittels Barytwassers* nach der im Jahre 1887 von Weingärtner vorgeschlagenen Methode ist nach Jos. Krieger[4]) unbrauchbar und zwar in Folge der Einwirkung des Aetzbaryts auf die Kohlehydrate des Bierextractes, durch welche die polarisirende wie reducirende Wirkung derselben zurückgeht.

Der *Kohlensäuregehalt von amerikanischen Bieren* zeigte nach R. Wahl und M. Henius[5]) folgende Schwankungen: Durchschnitt 0,392 %, Maximum 0,93 %, Minimum 0,20 %. (L. Aubry bemerkt hierzu, dass in Amerika die künstliche Imprägnirung des Bieres mit Kohlensäure (Carbonisiren) schwunghaft betrieben wird, wodurch auf dem Continent natürlich unerreichte Kohlensäuregehalte nachgewiesen werden.).

Ueber den *natürlichen Gehalt an schwefliger Säure im Bier* berichten R. Wahl und M. Henius[6]). Fünf Biere, welche nicht mit schwefelhaltigen Materialien behandelt waren, enthielten zwischen 0,0013 —0,0044 % schweflige Säure.

Zum *Nachweis und zur Bestimmung von Salicylsäure in Bier und anderen Flüssigkeiten* empfiehlt Elion[7]) das folgende Verfahren: Man schüttelt 100 cc nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure vier Mal mit dem doppelten Volum Aether aus und behandelt sodann die Aetherauszüge mit verdünnter Sodalösung. Letztere wird vom Aether getrennt, der Aether mit Wasser gewaschen und die gesammte wässerige und alkoholische Lösung bis auf wenige Kubikcentimeter eingedampft. Der Rückstand wird

---

1) Woch. Brauer. XI, 152. 2) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. XIII, 367; W. Br. XI, 610. 3) Recueil des Trav. Chimiq. des Pays-Bas; Zeitschr. ges. Brauw. N. F. XVII. 67. 4) Amer. Bierbr. XXVII, 520. 5) Siebenter Jahresber. d. Versuchsstat. f. Brauerei in Chicago 1894; durch Ztschr. ges. Brauw. N. F. XVII, 426. 6) Ebenda. 7) Rev. intern. des falsif. durch Apoth. Ztg. 1894, 285.

mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse und mit reichlichen Mengen Bromwasser versetzt. Hierauf fügt man etwas Jodkalium und Stärkelösung und schwefligsaures Natrium bis zur Entfärbung hinzu. Vorhandene Salicylsäure ist in Tribromphenol übergeführt und wird im Dampfstrom übergetrieben. Dem Destillat entzieht man das Tribromphenol durch Ausschütteln mit Aether und bestimmt die Menge desselben durch Wägung, nachdem der Aether im luftverdünnten Raume langsam abdesillirt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet ist. — Die Anwendung dieses umständlichen Verfahrens empfiehlt sich nur dann, wenn in obiger Sodalösung durch Eisenchlorid Salicylsäure angezeigt ist.

Von verschiedenen Seiten (s. Jahresber. 1893) war beobachtet worden, dass die wässerigen Auszüge der Caramelfarbmalze und besonders der ätherlösliche Theil derselben mit Eisenchlorid eine Reaction geben, als ob sie Salicylsäure enthielten. Als Ursache dieser für die Nahrungsmitteluntersuchung wichtigen Reaction wurde von J. Brand[1]) das *Maltol* isolirt, und zwar in besonders ergiebiger Ausbeute aus dem Kondensate der Röstdämpfe von Malzkaffeefabriken. Kiliani und Bazlen[2]), die sich von neuem mit diesem Körper beschäftigten, erhielten das Maltol in langen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln. Es hat die Zusammensetzung $C_6H_6O_3$ und zeigt auf feuchtem Lackmuspapier eine deutlich saure Reaction.

Die *Bestimmung der Farbe in Malz, Würze und Bier;* von Otto Reincke[3]).

Zu dieser Mittheilung macht C. J. Lintner[4]) einige Bemerkungen.

Zur *Untersuchung der Biertrebern.* — Ueber *Bestimmung des Rohrzuckers in Würzen;* von C. Amthor[5]).

Einige Notizen über *stickstoffhaltige Bestandtheile von Würze und Bier;* von C. Amthor[6]).

Die *Kohlehydrate der Bierwürze und deren Bedeutung für den Vergährungsgrad der Biere;* von C. Lintner jun.[7]). Der Vergährungsgrad der Bierwürze wird durch das Verhältniss der vergährbaren zu den nicht vergährbaren Bestandtheilen bestimmt. Dieses Verhältniss kann innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken. Je mehr Dextrin die Würze enthält, desto niedriger wird der Vergährungsgrad und umgekehrt. Wie weit man also in der Praxis mit dem Vergährungsgrad herunter gehen kann, ohne die guten Eigenschaften des Bieres zu schädigen, kann nicht angegeben werden. Früher glaubte man als untere Grenze 48 festhalten zu sollen, die Praxis hat aber gezeigt, dass sie consumreife Biere von erheblich niedrigerem Vergährungsgrad herstellen kann. Für die hygienische Beurtheilung des Bieres hat der Vergährungsgrad eine untergeordnete Bedeutung. Jedenfalls darf ein Bier, welches die Eigenschaften der Consumreife an sich trägt, niemals wegen eines niedrigen Vergährungsgrades beanstandet werden.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 806. 2) Ebenda 3115. 3) Woch. Br. XI, 577. 4) Zeitschr. ges. Brauw. N. F. XVII, 172. 5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 72, 80. 6) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 203. 7) Ebenda 426.

G. Holzner[1]) schlägt vor, in den Vereinbarungen der bayerischen Chemiker bei den Methoden der Beurtheilung von Bier in forensen Fällen von einer *Grenzzahl für den Vergährungsgrad abzusehen.*

E. Prior[2]) berichtete über die *Umstände, welche die Vergährung des Bieres bei der Haupt- und Nachgährung bedingen.*

Studien über einen Sarcinaorganismus des Bieres; von Albert Reichard[3]).

Saccharomyces farinosus und S. Bailii. Zwei neue Hefearten aus Danziger Jopenbier; von P. Lieder[4]).

Chemische Eigenschaften des alkoholischen Auszugs der Bierhefe; Bildung von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff; von J. de Rey-Pailhade[5]).

M. Mansfeld[6]) musste zwei *Biere beanstanden,* von welchen das eine als nicht normal vergohren, das andere als mit doppelt kohlensaurem Natrium neutralisirt erklärt wurde; das letztere besass einen laugenhaften Geschmack, die Asche brauste mit Säure auf, der Säuregehalt war 0 Bier I Vergährungsgrad 41,9, Asche 0,157, Stammwürze 9,84, Bier II Vergährungsgrad 52, Asche 0,41, Stammwürze 13,6. Als niedrigste Grenze für den Vergährungsgrad wird im Bericht 47 % angenommen, und erfolgte, obwohl das Bier soweit tadellos war, desshalb die Beanstandung, weil es zu gering vergohren war.

Zusammensetzung des Bieres aus der Brauerei zum Münchner Kindl in München nach einer in der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München ausgeführten Analyse: Extractrest 7,29, Alkohol 3,85, Säure als Milchsäure berechnet 0,154, Rohzucker als Maltose berechnet 2,63, Proteïnstoffe 0,49, Asche 0,197 % mit 0,090 Phosphorsäure. Die Stammwürze berechnet sich = 14,6 % Balling und der wirkliche Vergährungsgrad zu 50,2[7]).

Geschichtliches und Begriffliches über Mumme; von R. Otto und H. Beckurts[8]). Die Verf. geben eine Uebersicht der hauptsächlichsten Arten Mumme und theilen die Analysen einiger Mumme-Präparate (Trübe unfiltrirte und filtrirte klare doppelte Schiffmumme sowie Dr. Degener's sterilisirte doppelte Schiffmumme) mit unter ausführlicher Beschreibung des Untersuchungsganges.

Ueber die *Herstellung von Cocos- und Reisbier* berichtete A. Calmette[9]).

In Luzern von Schumacher-Kopp[10]) untersuchte *Biere* zeigten ein spec. Gew. zwischen 1,024—1,0256. Die Grenzzahlen betrugen für Alkohol 3,45—5,12 Gewichtsprocente, Extract 5,44—8,06 %, Maltose 0,76—1,6 %, Acidität (als Milchsäure berechnet) 0,17 bis 0,28 %, Essigsäure 0,050—0,07 %, Aschenbestandtheile 0,11—0,28 %,

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. I, 461. 2) Pharm. Ztg. 1894, 698. 3) Zschr. ges. Brw. 1894, No. 31—36. 4) Wochenschr. Br. 1894. 153. 5) Compt. rend. 1894, 201; Apoth. Ztg. 1894, 182. 6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, VII, 375. 7) Der deutsch. Bierbr. IX. 282. 8) Forschungsber. Lebensm, Hyg., for. Chem. 1894, I, 211. 9) La Bière et les Boissons Fermentées II, I; Woch. Br. 1894, 29. 10) Zeitschr. ges. Brauw. N. F. XVII, 408.

Phosphorsäure 0,046—0,093 %. Die Stammwürzen zeigten Concentrationen zwischen 12,46—16,96° Balling und der wirkliche Vergährungsgrad bewegte sich zwischen 48—64 %. Nur ein Bier zeigte den niedrigsten Vergährungsgrad von 48 %; die meisten Biere, nämlich 23, hatten Vergährungsgrade von 51—60 %.

Bieruntersuchungen in Nürnberg; von Kämmerer[1]).

Hinsichtlich der *Verwendung von Aluminiumspänen zum Klären des Bieres* hat Habermann[2]) Versuche angestellt. Lagerfässer mit Bier, theils mit Haselnussspänen, theils mit Aluminiumspänen gelagert, zeigten beim Abziehen neben vollkommener Klarheit keine Geschmacksverschiedenheit des Bieres, ebenso konnte im Biere keine Aluminiumreaction erhalten werden.

L. Aubry[3]) berichtet über Versuche, welche die Zweckmässigkeit der *Verwendung von flüssiger Kohlensäure zum Bierausschank* in vollkommener Weise dargethan haben.

Der *Vortheil des directen Abziehens des Flaschenbieres vom Lagerfass* ist aus Mittheilungen von H. Hanow[4]) ersichtlich. Während das Bier in der Flasche direct vom Lagerfass 0,324 % Kohlensäure enthielt, war der Kohlensäuregehalt des aus einem Transportfass andern Tags abgezogenen Bieres nur 0,234 %. Das direct vom Lagerfass abgezogene Bier hielt sich längere Zeit bei Zimmertemperatur blank; das Bier aus dem Transportfass trübte sich viel früher.

Topf[5]) fand, dass ein wässeriger Auszug von Korken auf jede Art von *Bier trübend einzuwirken vermag*, und diese Bedingungen sind gegeben, wenn man die Korke brüht und dann sofort in die Flaschenhälse presst, wobei die im Kork sitzende Brühe sich dem Biere beimischt. Ein einziger Tropfen eines klaren Auszuges von Korken bewirkt sofort die vollständige Trübung einer Flasche Bier, ein etwas grösserer Zusatz führte das Entstehen eines flockigen, stark gefärbten Niederschlages herbei. Es empfiehlt sich daher mehrmaliges Ausbrühen der Korke, ferner scheint es gerathen, dieselben vor dem Gebrauch kräftig auszupressen.

Kohlensäureaufnahme des Bieres beim Carbonisiren und Kohlensäureverlust beim Abfüllen und Ausschänken; von Jos. Krieger[6]).

Aromatin, ein neues Hopfensurrogat, ist nach O. Schweissinger[7]) nichts anderes als grob gepulverte Enzianwurzel.

Eine von Kämmerer[8]) untersuchte *Biercouleur* erwies sich als aus unreinem Kartoffelzucker hergestellt und durch Tannin fällbare Dextrinarten enthaltend und rief im Biere eine bleibende Trübung hervor.

Wein.

Ueber *Weinuntersuchungen und Weinbeurtheilung;* von P. Kulisch[9]). Derselbe macht auf die grossen Schwierigkeiten aufmerksam, welche sich bei Beurtheilung der Weine für den Chemiker angesichts der milderen gesetzlichen Bestimmungen ergeben.

Weinstatistik für Deutschland[10]). Von den Traubensäften, Mosten des Herbstes 1892 wurden 595 Proben untersucht, von

1) Ber. über die städt. Untersuchungsanst. Nürnberg 1893; a. d. Ztschr. ges. Brauw. N. F. XVII, 298. 2) Chem. Ztg. 1894, Rep. 189. 3) Zeitschr. ges. Brauw. N. F. XII, 139. 4) Woch. Brauw. XI, 349. 5) Industrieblätter 1893, 374. 6) Amer. Bierbr. XXVII, 520. 7) Pharm. Centralh. 1894, 287. 8) Zeitschr. ges. Brauw. N. F. XVII, 298. 9) Chem. Ztg. 1894, 1399. 10) Zeitschr. anal. Chem. 1893, 647.

Jungweinen 410. Die gefundenen Mengen an Zucker, Säure, Weingeist schwanken in sehr weiten Grenzen, je nach Traubensorte und Lage; bezüglich der Einzelergebnisse wird auf die Arbeit selbst verwiesen. In der Arbeit sind auch die Methoden angegeben, nach welchen die Commissionsmitglieder arbeiten.

A. Moste. 1. Das specifische Gewicht soll bei 15° C. bis zur vierten Decimale bestimmt werden. Bei ungegohrenen Mosten wird der Alkoholgehalt durch Destillation bestimmt und das zehnfache der in 100 cc Most enthaltenen Gramme Alkohol zu den direct gefundenen Graden Oechsle addirt, wodurch man das ursprüngliche specifische Gewicht des Mostes erhält. 2. Die Trockensubstanz wird aus dem specifischen Gewichte des entgeisteten Mostes nach einer von Halenke und Möslinger ausgearbeiteten Tabelle berechnet; man erfährt das specifische Gewicht des alkoholfreien Mostes, wenn man das specifische Gewicht des auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Destillates von dem direct gefundenen specifischen Gewichte des Mostes subtrahirt und zur Differenz + 1 addirt. 3. Die Zuckerbestimmung führt man nach Meissl im gerbstofffreien Moste aus. 100 cc Most werden mit 10 cc Bleiessig versetzt, aus 22 cc des Filtrates das Blei mit Dinatriumsulfatlösung gefällt, das Filtrat schwach alkalisch gemacht und mit Wasser auf 500 cc aufgefüllt. Zur Analyse nimmt man 25 cc = 1 g Most, welche mit 25 cc Kupfer- und 25 cc Seignettesalzlösung, sowie 25 cc Wasser zwei Minuten im Kochen erhalten werden. Das durch Abfiltriren, Auswaschen und schliesslich durch Reduction erhaltene Kupfer wird auf Invertzucker berechnet. 4. Die Ermittelung des Weinsteins bezw. der freien Weinsäure geschieht nach einem, von Halenke und Möslinger ausgearbeiteten aber noch nicht veröffentlichten Verfahren. 5. Zur Aschenbestimmung wird der Verdampfungsrückstand von etwa 25 cc Most vorsichtig verkohlt und die Kohle vor dem Verglimmen mit Wasser extrahirt. Nachdem die hinterbleibende Kohle vollständig verascht ist, giebt man den wässerigen Auszug hinzu und erhitzt nach dem Eindampfen gelinde. 6. Phosphorsäure. 50 cc Most lässt man vollständig vergähren, dampft die Flüssigkeit alsdann zur Sirupdicke in einer Platinschale ein, setzt 10 cc einer Lösung zu, welche in 100 cc 20 g Soda und 5 g Salpeter enthält, dampft abermals ein, trocknet bei 180° und verascht vorsichtig. Die Asche wird entweder unter Hülfe von Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt, oder sie wird mit Salzsäure behandelt und mittelst des Citratverfahrens Phosphorsäure ermittelt.

B. Weine. 1. Der Alkoholgehalt soll aus dem specifischen Gewichte des Destillates nach der Tabelle von Windisch berechnet werden. 2. Das Extract wird bei Weinen mit mehr als 4 g Extract in 100 cc indirect, d. h. aus dem specifischen Gewichte der entgeistigten Flüssigkeit nach den Schultze'schen Tabellen berechnet werden, vorausgesetzt, dass das specifische Gewicht nicht grösser als 1,050 ist. Bei extractreicheren Weinen wird die Halenke'sche Tabelle zur Ermittelung des Extractgehaltes angewendet. 3. Die Zuckerbestimmung erfolgt bei Weinen mit mehr als 0,5 % Zucker in derselben Weise, wie bei den Mosten, bei zuckerärmeren mittelst Titration.

In einer *kritischen Besprechung des Materials zur Weinstatistik für 1892* sagt J. Moritz [1]), dass die Vertheilung der untersuchten Proben über das deutsche Weinbaugebiet eine ungleichmässige ist; dass die Gesammtzahl der untersuchten Weine im Verhältniss zur Grösse der betr. Gebiete gering ist, und dass das vorliegende Material nicht hinreicht, um daraus Schlüsse in Betreff des chemischen Durchschnittscharakters der Weine in den einzelnen deutschen Weinbaugebieten zu gestatten. Hinsichtlich der

1) Arb. d. kais. Gesundh. 1894, IX, 541.

Extractivstoffe erscheint eine Aenderung der in der Bekanntmachung vom 29. April 1892 festgesetzten Grenzzahl für den Mindestgehalt der Weine an Extract nicht geboten. Mineralbestandtheile sind nicht nur ausnahmsweise, sondern öfter und in manchen Gegenden nicht unerheblich unter dem normirten Gehalte gefunden worden. Auch die Gesammtsäure wurde erheblich niederer ermittelt, als bisher angenommen worden war; ein fränkischer Wein enthielt in 100 cc 0,327 g. Das Verhältniss von Glycerin zum Alkohol schwankt in weiten Grenzen und kann unter die Relation 7 (zu 100 Alkohol) kommen, sodass es nicht gerechtfertigt erscheint, einen Wein allein auf Grund eines unter 7 liegenden Glycerinverhältnisses (zu 100 Alkohol) zu beanstanden.

Die freie Vereinigung österr. Nahrungsmittelchemiker und Mikroskopiker hat in den Sitzungen am 10. und 11. Mai 1894 in Wien auf Antrag des Referenten L. Rösler in Bezug auf *Most, Wein und Fruchtsäfte* Beschlüsse gefasst [1]).

Entwurf für den Codex alimentarius austriacus: Weine, Traubenmoste [2]).

Abrastol (Asaprol) hat sich zur Klärung und Conservirung des Weines bewährt und ist geeignet, den Gyps zu ersetzen; man hat indessen die Befürchtung ausgesprochen, dass in dem „abrastolisirten" Weine Zersetzungen eintreten könnten, durch welche freie Schwefelsäure entstehen würde. Ivar-Bang [3]) hat diese Befürchtungen experimentell geprüft und ihre Grundlosigkeit dargethan. Abrastolisirter Wein enthält keine Spur freie Schwefelsäure. Die Gegenwart des Abrastols verhindert in keiner Weise den Nachweis fremder, dem Wein zugesetzter Stoffe, auch nicht den Nachweis von Kaliumsulfat; das Abrastol selbst ist mittelst Eisenchlorid noch nachzuweisen, wenn die im Wein enthaltene Menge nicht mehr als $^1/_{40000}$ beträgt.

Auch E. Noelting [4]) spricht sich für das *Abrastolisiren des Weins* an Stelle des Gypsens aus, da ersteres in den Stand setze, die Grenze des Gehalts an Kaliumsulfat erheblich herabzusetzen.

Nach dem „Moniteur vinicole" hat das Pariser Untersuchungsamt folgendes Verfahren zum *Nachweis von Abrastol im Wein* vorgeschlagen:

100 cc Wein werden zur Verdampfung des Alkohols erwärmt und mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt, mit 4 cc Salzsäure versetzt, erwärmt, und 30—40 Minuten im Kochen erhalten. Die erkaltete Probe wird mit 50 cc Petroläther ausgeschüttelt, letzterer abgehoben, abgedampft, der Rückstand filtrirt (?) und mit 10 cc Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird in ein Reagirglas gegeben, ein Stückchen Kaliumhydroxyd zugefügt und im Wasserbade 2 Minuten bei der Siedetemperatur des Chloroforms erhalten. Bei Vorhandensein von Abrastol zeigt die Flüssigkeit eine schöne, dunkelblaue Farbe, die sich rasch in eine grüne und dann gelbe verwandelt [5]).

---

1) Chem. Ztg. 1894, 764; Forschungsb. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I. 347. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 31; Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 308. 3) Compt. rend. 118, 74; durch Pharm. Centralh. 1894, 179. 4) Monit. scientif. du Dr. Quesneville. 1894, S. 257. 5) Weinl. XXVI, 2. 19.

L. Briand [1]) verfährt folgendermaassen: 50 cc Wein werden mit 1 cc Schwefelsäure und dann mit 25 g Bleisuperoxyd versetzt, filtrirt und mit 1 cc Chloroform geschüttelt; das letztere färbt sich bei Anwesenheit von Abrastol und lässt beim Verdunsten einen gelben Rückstand, der sich mit Schwefelsäure grün färbt. Auf diese Weise sind noch 0,02 g Abrastol in 1 Liter Wein nachweisbar.

Nach Sanglé Ferrière [2]) ist die Blaufärbung, welche eine Abrastollösung durch Eisenchlorid annimmt (s. Jahresber. 1893, Verfahren von Sinibaldi), für den Nachweis des ersteren im Wein leider nicht zu brauchen, da die Färbung selbst in wenig gefärbten Weinen nicht zu erkennen ist. Beim Behandeln von Abrastol enthaltendem Wein mit Thierkohle wird dasselbe zwar auf der Kohle niedergeschlagen; da es aber in Benzol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln nicht löslich ist, so kann man davon kaum Vortheil ziehen. Verfasser benutzt deshalb zum *Nachweis von Abrastol im Wein* das folgende Verfahren:

200 cc Wein werden mit 8 cc concentrirter Salzsäure drei Stunden im Wasserbade erhitzt oder 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierbei wird das Abrastol (Calciumsalz der β-Naphtholsulfonsäure) gespaltet und es treten Calciumsulfat und β-Naphthol auf. Das letztere wird nach dem Abkühlen der Flüssigkeit mit 50 cc Benzol ausgeschüttelt und durch freiwillige Verdunstung des Benzols erhalten. Diesen Verdampfungsrückstand löst man in 10 cc Chloroform, giebt ein Stück Aetzkali hinzu und erwärmt im Probirglase 1 bis 2 Minuten zum Kochen. Diese von Lustgarten angegebene Reaction zeigt durch eine Blaufärbung des Chloroforms β-Naphthol an; die Blaufärbung geht allmälig in Grün, dann in Gelb über. Bei Spuren von β-Naphthol ist nur das Aetzkali blau gefärbt. — Diese Reaction besitzt eine Empfindlichkeit, die zu 1 : 80000 angegeben wird, und sie gestattet noch den Nachweis von (0,0625 g β-Naphthol entsprechend =) 0,1 g Abrastol in 1 Liter Wein.

Zur *Bestimmung des Alkoholgehaltes und zur gleichzeitigen Ermittelung des Trockenextractes im Weine* schlägt Sidersky [3]) vor, 100 cc Wein in einer offenen Schale auf die Hälfte des Volumens zu verdampfen, nachdem man vorher das spec. Gew. des Weines ermittelt hat. Den vom Alkohol befreiten Wein füllt man mit destillirtem Wasser wieder auf 100 cc auf und ermittelt wieder das spec. Gew. der Flüssigkeit. Die Dichte des ursprünglichen Weines bezeichnet man mit d, die der entgeistigten Flüssigkeit mit D. Bezeichnet man die Dichte des Alkoholes von der gleichen Stärke, wie sie der Wein besitzt, mit H, die Dichte des Wassers bei 15° zu 0,99916 — H angenommen, so berechnet sich aus der Formel $D - d = 0,99916 - H$ unter Zuhülfenahme der Gay-Lussac'schen oder Hehner'schen Tabelle der Procentgehalt an Alkohol. Aus der Dichte D berechnet sich der Gehalt an Trockensubstanz in g für das Liter nach der Formel von Hondrat.

Bezüglich der *Alkoholbestimmung im Weine durch Destillation und Ermittelung der Dichte des Destillats* wird von mehreren

1) Compt. rend. 1894, 925. 2) Revue internat. des falsif. 1894, 185.
3) Rev. Chim. analyt. 1894, II, 181; Chem. Ztg. 1894; Rep. 214.

Seiten gefordert, die Weine vor der Destillation zu neutralisiren, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Aus den Untersuchungen von A. Bornträger [1]) ergiebt sich jedoch, dass eine Neutralisation nicht notwendig ist, soweit es sich um gesunde, leicht gährende oder schwach essigstichige Weine handelt. Ja selbst noch bei Weinen mit 0,4 % Essigsäurezusatz, die schon als stark essigstichig zu bezeichnen wären, machte sich ein störender Einfluss nicht geltend.

Th. Wetzle [2]) empfiehlt zur *Alkoholbestimmung im Wein* folgende Methode: Ein abgemessenes Quantum Wein wird bis zur Hälfte abdestillirt, das Destillat mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht und nun durch genaue Ermittelung des specifischen Gewichtes der Alkoholgehalt bestimmt. Diese sehr einfache Art, die natürlich auf wissenschaftliche Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, wird besonders für die zoll- und steueramtlichen Weinuntersuchungen empfohlen.

Bezüglich der Ausführung der *Aschebestimmung von Weinen* bemerkt Barth [3]), dass viel zu niedrige Zahlen erhalten werden, wenn das Weinextract unter auflodernder Flamme verbrannt und der Rückstand selbst beim Innehalten einer dunklen Rothglut verascht wird; es darf daher das Weinextract nicht angezündet, sondern muss mit kleiner Flamme verkohlt werden. Die zerdrückte Kohle laugt man mit heissem Wasser aus, filtrirt, giebt das Filter in die Schale zurück und bringt, nachdem der Rückstand der Schale vollständig verascht ist, die Lösung hinzu, welche nach dem Eindampfen und Befeuchten mit Ammoniumcarbonat und Trocknen vorsichtig erhitzt wird. — Verf. hat in einer Anzahl von Elsässer Weinen (1893er) geringere Aschenmengen (bis zu 0,11 g Mineralstoffe in 100 cc Wein) gefunden, als sonst angenommen werden.

Zum *Nachweis der Borsäure, zumal in der Weinasche* bemerkt P. Kulisch [4]) gegenüber anderen Angaben, dass die Empfindlichkeit der Reaction mit Curcumapapier viel weniger von der Gegenwart grösserer Salzsäuremengen als von der Concentration der Lösung abhängig ist. Es empfiehlt sich, die Asche nur mit 1 bis 2 cc Salzsäure von 1,124 aufzunehmen und dann zu prüfen. Die Gegenwart gewisser Salze kann die Reaction insofern stören, als auch bei Abwesenheit von Borsäure braune oder röthliche Färbung des Papiers eintreten kann; so geben Eisensalze gelbbraune Farbentöne, Zinkchlorid in gewisser Verdünnung eine zum Verwechseln ähnliche Röthung. Für die Borsäure allein charakteristisch ist nur der Uebergang der röthlichen Färbung in einen blauschwarzen Farbenton, wenn man das Papier mit Sodalösung befeuchtet. Durch die Gegenwart von Salzen wird die Empfindlichkeit der Borsäurereaction wesentlich beeinträchtigt; schon kleine

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 108. 2) durch Pharm. Ztg. 1894, 172. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg. for. Chem. 1894, I, 166. 4) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 147.

Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium üben in dieser Hinsicht einen grossen Einfluss aus. Man kann durch Zusatz kleiner Mengen reiner Phosphorsäure diesem Einfluss entgegen wirken.

Zur *Bestimmung des Chlorgehalts im Wein* hat Denigès[1]) eine titrimetrische Methode ausgearbeitet. Für Rothweine giebt er folgende Vorschrift:

50 cc Wein werden zum Kochen erhitzt und 2—3 Minuten im Sieden erhalten, nach Wegnahme des Feuers sofort 2 cc conc. Salpetersäure zugegeben und kräftig umgerührt. In kurzer Zeit setzen sich violette Flocken zu Boden; sollte diese Erscheinung nicht rasch genug eintreten, so lässt sich durch Zusatz eines weiteren Cubikcentimeters Salpetersäure das Absetzen beschleunigen. Ist dieses erreicht, so werden 20 cc $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung zugegeben, dann wird auf ein bestimmtes Volum (etwa 200 cc) mit dest. Wasser aufgefüllt, durchgeschüttelt, absetzen gelassen und filtrirt; die ersten Parthien giebt man nochmals durchs Filter, bis man ein sehr klares Filtrat erhält. 100 cc desselben werden mit 15 cc Ammoniak und 20 Tropfen einer 20 %igen Jodkaliumlösung versetzt, dann 10 cc einer auf die Silberlösung eingestellten Cyankaliumlösung zugegeben und schliesslich mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung bis zur Trübung titrirt. Bedeutet a die Zahl der zuletzt verbrauchten Kubikcentimeter Silberlösung, so enthält der Wein a 0,234 g Chlornatrium im Liter. — Zur Untersuchung der Weissweine müssen dieselben zunächst auf die Hälfte eingekocht, dann mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt und nach langsamem Erkalten wie Rothweine weiter behandelt werden. Für phosphatreiche Weine erfährt obiges Verfahren insofern eine Modification, als man zunächst 150 cc des Filtrats mit 15 cc Ammoniak ausfällt, abermals filtrirt und vom neuen Filtrat 110 cc verwendet.

Bezüglich der *Extractbestimmung im Wein* macht Th. Omeis[2]) auf die Ursache von vorkommenden Differenzen aufmerksam. Die vereinbarte Vorschrift lautet: „Zur Bestimmung des Extractes werden 50 cc Wein bei 15° gemessen, im Platinschälchen (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 cc Inhalt, Gewicht etwa 20 g) im Wasserbade eingedampft und der Rückstand 2½ Stunden im Wassertrockenschranke erhitzt.“ Es fehlen nähere Bestimmungen über die Art des Eindampfens, sowie über die Grössenverhältnisse des Trockenschrankes, welche Punkte aber nach den Erfahrungen des Verfassers nicht unwesentlich sind. Derselbe macht folgende Vorschläge: 1. Das Eindampfen des Weines auf dem Wasserbade: 50 cc Wein, bei 15° gemessen, werden in obiger Normalplatinschale auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis das Extract anfängt schwerflüssig zu werden. (Bei zu langem Eindampfen entstehen Verluste durch Verflüchtigung von Glycerin.) 2. Das 2½stündige Trocknen geschehe nur in einem solchen Wassertrockenschranke, welcher mehrere (z. B. vier) von allen Seiten dem Wasser bezw. Wasserdampf ausgesetzte, somit vollständig von einander getrennte, gleich grosse Abtheilungen enthält. Der Innenraum der Abtheilungen soll 6 cm Höhe und 10 cm Breite und Tiefe haben.

Th. Hoffmann[3]) macht auf *anormale Zusammensetzung*

---

1) durch Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1894, 218. 2) Chem. Ztg. 1894, 1660. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 168.

einzelner Elsässer 1893er Weissweine aufmerksam. Diese Weine enthalten bei relativ hohem Alkoholgehalt wenig Extract und hauptsächlich so wenig Asche, dass bei vielen nicht einmal das einem normalen Weine zu Grunde gelegte Verhältniss von 1 Theil Asche auf 10 Theile Extract erreicht wird.

Bezüglich des *Verhältnisses zwischen Glycerin und Alkohol* in Naturweinen hatte die im Reichsgesundheitsamte s. Z. tagende Commission von Sachverständigen bekanntlich festgestellt, dass Naturweine auf 100 g Alkohol mindestens 7 g Glycerin enthielten. Anlässlich einer Mittheilung von Kulisch, welcher unter 117 Mustern reiner deutscher Weine 12 mit niedrigerem Glyceringehalt fand, bemerkt A. Bornträger [1]), dass er schon früher für den Minimalwerth 6 : 100 eingetreten sei, wozu er veranlasst sei durch seine Untersuchungen behufs Aufstellung von Normen für die Beurtheilung italienischer Weine.

Untersuchungen über den Glyceringehalt der Weine; von P. Kulisch [2]).

Ueber die *Glycerinbestimmung und deren Werth für die Beurtheilung der Weine;* von P. Kulisch [3]). Verf. bespricht in dieser Arbeit die Unzuverlässigkeit der üblichen Bestimmungsmethode, die theils Gewichtsverluste bringt, theils als Glycerin wiegen lässt, was keines ist. Zu dieser Unsicherheit kommt noch der Umstand, dass einzelne Hefearten mehr, andere weniger Glycerin bilden, sowie dass die Menge des bei der Gährung entstehenden Glycerins von der Zusammensetzung der Gährflüssigkeit abhängig ist. Kulisch ist dafür, der unteren, nicht mehr haltbaren Grenze (7 Glycerin : 100 Alkohol) nicht mehr Werth beizumessen, als sie verdient.

H. D. Paxton [4]) hat nach dem von der Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines im k. Gesundheitsamte in Berlin 1884 empfohlenen Verfahren, sowie nach der von Lecco vorgeschlagenen Methode zur *Bestimmung des Glycerins in Wein* zu niedrige Resultate erhalten und glaubt folgende Methode empfehlen zu sollen: Man mischt 10 cc des Weines mit einer entsprechenden Menge gelöschten Kalkes, indem man den Kalk auf Filtrirpapier ausbreitet und den Wein tropfenweise darauf giesst. Nach dem Trocknen, welches bei gewöhnlicher Temperatur zu geschehen hat, faltet man das Papier mit dem Kalk zusammen, extrahirt nun im Soxhlet'schen Apparat mit absolutem Alkohol, verdampft letzteren nach vollständiger Extraction in einer langhalsigen Flasche, nimmt den Rückstand mit Aetheralkohol auf, lässt absetzen, filtrirt wenn nöthig, und wägt das Glycerin nach dem Trocknen in einem Wägerohr.

Der *Werth der Schmitt'schen neueren Untersuchungsmethoden für die Weinanalyse und die Beurtheilung der Weine;* von Barth [5]).

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 14. 2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chemie 1894, 280. 311. 361. 3) Weinbau 1894, 416.
4) Chem. News 1894, 235; d. Chem.-Ztg. 1894, Rep. 156.
5) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I. 162.

Verf. hat eine Reihe von Elsässer Weinen auf freie und aldehydschweflige Säure geprüft und die Verseifungszahl und Esterzahl für die flüchtigen Ester ermittelt.

Ueber den *Nachweis der schwefligen Säure im Wein;* Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker in der Versammlung am 7. und 8. September 1894 in Zürich auf Grund der Referate von Schaffer und Bertschinger [1]):

1. Bei der Untersuchung der Weissweine sind die freie und die gesammte schweflige Säure stets besonders zu bestimmen nach der Methode von M. Ripper. Bei hellrothen (sog. Schiller-)Weinen lässt sich diese Methode auch anwenden, nicht aber bei Rothweinen und Süssweinen, wo nur die Bestimmung der gesammten schwefligen Säure nach der Destillationsmethode möglich ist. In practischer Weise wird die Ripper'sche Methode folgendermaassen ausgeführt: a) Freie schweflige Säure: In ein etwa 100 cc haltendes Kölbchen mit nicht zu engem Hals werden aus einer Pipette 50 cc Wein ganz nahe dem Boden einfliessen gelassen, 50 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zugesetzt und so schnell wie möglich aus einer Bürette $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung unter Umschwenken zugegeben, bis eben die Blaufärbung der Jodstärke nach 4- bis 5maligem Umschwenken bestehen bleibt und selbst dann noch einige Zeit anhält. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter der Jodlösung ergiebt sich die Menge freier schwefliger Säure im Wein und zwar durch Multiplication mit 12,8 direct als Milligramm pro Liter. b) Gesammte schweflige Säure: In ein etwa 200 cc fassendes Kölbchen werden 25 cc Kalilauge (56 g Kalihydrat pro Liter) gebracht und 40 cc Wein so zufliessen gelassen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge eintaucht. Nun lässt man die Kalilauge während 15 Minuten auf den Wein einwirken, setzt hierauf 10 cc Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zu und titrirt, wie oben bei der Bestimmung der freien schwefligen Säure angegeben ist. Die Berechnung ist auch hier die nämliche. Die Menge der gebundenen (aldehyd-) schwefligen Säure ergiebt sich durch Subtraction der freien von der gesammten schwefligen Säure.

2. Für die Beurtheilung geschwefelter Weine hinsichtlich ihrer eventuellen Gesundheitsschädlichkeit kommt vor Allem die freie schweflige Säure in Betracht.

3. Der Gehalt eines Weines an freier schwefliger Säure darf 20 mg pro Liter nicht übersteigen.

4. Es ist ein Gesammtgehalt an schwefliger Säure (freier und gebundener) von höchstens 200 mg pro Liter Wein gestattet.

5. Diese Grenzzahlen gelten auch für Obstwein, Weinmost und sog. Sauser.

6. Medicinalweine dürfen nicht mehr als 20 mg gesammte schweflige Säure pro Liter enthalten.

Die *schweflige Säure im Weine,* welche beim Schwefeln hineingeräth, verändert sich nach den Untersuchungen von Chuard und Jaccard [2]) sehr rasch. Ein Theil verflüchtigt sich allmälig und verschwindet, ein anderer Theil oxydirt sich zu Schwefelsäure und wird durch Einwirkung auf die im Weine enthaltenen Kaliumsalze in schwefelsaures Kalium übergeführt. Ein Theil der schwefligen Säure endlich verbindet sich, wie Schmitt gefunden hat, mit dem in den meisten Weinen spurenweise auftretenden

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, 397. 409; Zeitschrift f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 306, 332 u. 338.
2) Chemiker-Ztg. 1894, 702.

Aldehyd zu einer, von Schmitt aldehydschweflige Säure genannten Verbindung, welche in ihren Eigenschaften von der gewöhnlichen Schwefligsäure durchaus verschieden ist. Ihr Geruch ist angenehm, und sie übt durchaus keine schädliche Wirkung auf den Organismus aus. Die Versuche der Verfasser zeigten, dass schon 3 bis 4 Monate nach dem Schwefeln der grösste Theil der freien schwefligen Säure eliminirt ist; was übrig bleibt, ist hauptsächlich gebundene schweflige Säure, deren Vorhandensein für den Geschmack nicht mehr wahrnehmbar ist, und welche die Nachtheile nicht mehr hat, die man dem Gase vorwirft, wenn es sogleich nach dem Schwefeln aufgelöst im Weine existirt.

Ueber die *Veränderungen der schwefligen Säure im Wein* berichtet auch F. Rieter[1]). Die vom Verf. angestellten Versuche zeigten, dass die gebundene schweflige Säure aus der freien rasch entsteht, und dass sich in einem Weine verschiedene relative Maxima an gebundener schwefliger Säure bilden können, je nach dem Gehalt an freier schwefliger Säure. Daraus ergiebt sich die Vermuthung, dass die gebundene schweflige Säure eines Weines möglicherweise in verschiedenen Formen existiren kann. Es sprechen denn auch verschiedene, von Rieter angeführte Versuche dafür, dass die gebundene schweflige Säure nicht immer nur aldehydschweflige Säure sein muss.

Ueber *Weinabsätze in italienischen Weinen* berichtete Weigert[2]). Bei Prüfung der durch ihre auffällige Beschaffenheit von den gewöhnlich in Fässern sich absetzenden Niederschlägen verschiedenen Absätze ergab sich, dass man es nur mit einer Weinsteinausscheidung zu thun habe, welche in ausserordentlich kleinen Krystallen erfolgt und ziemlich frei von Hefe und anderen Verunreinigungen ist.

Ueber die *Nachweis- und Bestimmungsmethoden der freien Weinsäure in den Weinen;* von A. Carpené[3]). Die wirklich nachgewiesene Anwesenheit freier Weinsäure in einem Weine und die gleichzeitige Anwesenheit der Kaliumsalze der anderen Säuren (Aepfelsäure, Bernsteinsäure u. s. w.) können mit Recht einer künstlichen Bereitung zugeschrieben werden und den betreffenden Wein verdächtig machen. Wenn bisher die Gegenwart freier Weinsäure in den Weinen allgemein angenommen wurde, so haben die bisher gebrauchten Methoden der Untersuchung zu dieser falschen Annahme geführt; diese Methoden sollen viel vortheilhafter durch eine zum Beweise seiner Abwesenheit vorgenommene Vorprobe ersetzt werden. Verf. wendet hierzu folgendes Verfahren an:

20 cc Wein werden auf 10 cc eingedampft; nach dem Abkühlen wird der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit 50 cc Aetheralkohol gemischt, umgeschüttelt und 12—18 Stunden stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit wird dann in einen anderen Kolben abgelassen, der Niederschlag noch mit 15 cc Aetheralkohol gewaschen, letzterer abfiltrirt und mit der ersten Flüssig-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, 477. 2) Weinl. XXVI, 3. 27. 3) Selmi 1894, IV. 13; Chem. Ztg. 1894. Rep. 59 u. 73.

keit gemischt. Die in einem Kolben gesammelte Flüssigkeit wird mit 0,01 g in 1—2 cc Wasser gelöster Weinsäure versetzt, geschüttelt und 2—3 Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Wenn sich nach dieser Zeit krystallinische Krusten von Weinstein ausscheiden, ist die Anwesenheit der sauren Kaliumsalze (Malat, Acetat, Succinat) nachgewiesen und die Anwesenheit der freien Weinsäure ausgeschlossen. Hat man bei diesem Versuche keine Krusten erhalten, so kann der Wein selbst freie Weinsäure enthalten, ausser der bei dem Versuche zugefügten Menge. In diesem Falle wird der Aetheralkohol abdestillirt, der Rückstand im Kolben getrocknet und wieder mit 50 cc Aetheralkohol versetzt. Bei dem Trocknen werden die Tartrate des Magnesiums, Aluminiums, Eisens in dem Lösungsmittel unlöslich und es wird nur die freie Säure gelöst. Nach einigen Stunden wird der Aetheralkohol in einen anderen Kolben abfiltrirt, mit 4—8 Tropfen Kaliumacetatlösung versetzt, um so die zugefügte, wie die etwa natürlich vorhandene freie Weinsäure als Weinstein abzuscheiden. Letzterer wird mit Lauge titrirt und auf Weinsäure berechnet. Die Differenz zwischen der so gefundenen und der zugefügten Menge giebt das Gewicht der wirklich im Weine vorhandenen Weinsäure an.

Stark gegypste Weine enthielten Dextrin, welches durch Rösten von Brodrinde hergestellt worden war. Der Alkohol-Aether-Niederschlag solcher Weine ergiebt eine Mischung von Kaliumsulfat und Achrodextrin, welche man mit Weingeist verwechselt hat; es ist daher nöthig, den Niederschlag mit Alkali zu titriren [1]).

A. Bornträger [2]) empfiehlt bei der *Analyse von Weinen mit weniger als 1 % Zucker* das Blei vor der Wiederherstellung des ursprünglichen Volumens mittels Natriumsulfat auszufällen, weil alsdann die spätere Filtration vom Kupferoxydulniederschlage glatter verläuft; auch würde bei Gegenwart von Blei auf Zusatz von Ferrocyankalium in Folge der Bildung von Ferrocyanblei die Endreaction nicht sehr gut zu erkennen sein. Bei Weinen mit 1 % Zucker kann die Abscheidung des Bleies ganz gut fortfallen (in der Voraussetzung, dass nicht übermässig grosse Mengen Bleiessig — mehr als $^1/_{10}$ Volum — zugesetzt worden sind).

Ueber *das Verhalten von neutralem und basischem Bleiacetat gegen kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Abwesenheit von Zucker;* von A. Bornträger [3]). — Ueber das *Verhalten von neutralem und basisch-essigsaurem Blei gegen kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Gegenwart von Invertzucker;* von A. Bornträger [4]). — *Würde sich mehr das kohlensaure oder das schwefelsaure Natrium empfehlen, wenn man nach der Ausfällung von Mosten und Weinen mit Bleiessig das Blei vor den Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen beseitigen will?* von A. Bornträger [5]). — Verf. kommt zu dem Ergebniss, dass sich zur Ausfällung des Bleies aus Mosten und Weinen nach der Bleiessigfällung besser das schwefelsaure als das kohlensaure Natrium eignet. Bei Zuckerlösungen (Weinen mit mehr als 1 % Zucker) ist die Ausfällung des Bleies ganz unnöthig.

Durch Stehenlassen mit Bleizucker und Bleiessig werden nach Untersuchungen von A. Bornträger [6]) *Invertzuckerlösungen unter*

1) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 333. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 236. 3) ebenda 454. 4) ebenda 521. 5) ebenda 554. 6) ebenda 579.

den bei der Weinanalyse vorliegenden Umständen nicht verändert; dampft man sie aber mit den genannten Bleisalzen ein, so tritt eine deutliche Verminderung des Invertzuckers ein.

Die Volumina der durch Bleiessig und etwa später noch durch Soda oder Glaubersalz hervorgerufenen Niederschläge sind nach A. Bornträger[1]) ohne merkbaren Einfluss auf die *Resultate der Zuckertitrirungen in Weinen vor und nach der Inversionsprobe.*

Ueber die *Löslichkeit von Bleisalzen in Zuckerlösungen* berichten Stern und Hirsch[2]). Ersterer hatte gelegentlich der Zuckerbestimmung in Süssweinen in vereinzelten Fällen die Beobachtung gemacht, dass der durch Natriumcarbonat gefällte Niederschlag von Bleicarbonat sich auf weiteren Zusatz von Sodalösung wieder auflöste. Wie sich herausstellte, ist dieses abnorme Verhalten des Bleicarbonats der Anwesenheit von Invertzucker zuzuschreiben. Weitere Versuche der Verfasser haben gezeigt, dass lediglich der Lävulose diese Wirkung zukommt. Es stellte sich ferner heraus, dass in den Süssweinen, in denen Bleicarbonat in überschüssiger Soda in Lösung ging, der Gehalt an Lävulose den an Dextrose nicht unbeträchtlich überwog, während in Süssweinen, die hinsichtlich des Bleiniederschlages ein normales Verhalten zeigen, die Lävulose hinter der Dextrose bedeutend zurückbleibt. Inwieweit der Gehalt der Süssweine an Lävulose und Dextrose einen Rückschluss auf die Echtheit der Weine bezw. auf einen Zuckerzusatz vor der Vergährung gestattet, vermögen die Verfasser vorläufig noch nicht zu beurtheilen. — Eine *Modification der Zuckerbestimmung in Süssweinen,* die vorstehend beschriebenes Verhalten zeigen, bringen dieselben Verfasser in Vorschlag. Zur Entfernung des überschüssigen Bleis wird Kohlensäure eingeleitet. Es scheidet sich dabei das Bleicarbonat in körniger und leicht abfiltrirbarer Form ab.

Künstlich gefärbte Weine will Ruizaud[3]) durch die Wirkung von Natriumdioxyd erkennen. Natriumdioxyd zerstört den natürlichen Farbstoff der Weine vollständig, verändert dagegen Theerfarbstoffe nur wie ein anderes Alkali. Versetzt man 5 cc Wein mit 0,10—0,15 g Natriumdioxyd, so ist der Wein nach 20 Minuten vollständig entfärbt. Säuert man nun mit Essigsäure schwach an, so erscheint bei der Gegenwart von Theerfarbstoffen die rothe Farbe wieder, während die Flüssigkeit bei reinem Natur-Traubenwein farblos bleibt.

Zur *Kenntniss des Heidelbeerfarbstoffs* lautet der Titel einer Arbeit von R. Heise in den Veröffentlichungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes[4]), worin derselbe die bisher noch unentschiedene Frage, ob der Heidelbeerfarbstoff und der Farbstoff des Rothweins mit einander identisch sind oder nicht, zu lösen versucht. Verf. erhielt zwei rothe Farbstoffe, die mit denen des Rothweins

---

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 583. 2) ebenda 116.
3) Rev. intern. falsific. 1894, VII, 148; d. Chem. Ctrbl. LXV, 129.
4) Arbeiten des Kaiserl. Gesundheits-Amtes IX.

völlig übereinstimmen. Ueber Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Farbstoffe siehe die Originalarbeit.

Zur *Erkennung von Beerenwein im Rothwein* hat J. Cracau[1]) ein Verfahren angegeben, welches unter Umständen wohl einen Fingerzeig geben kann, obwohl es als untrügliches Beweismittel nicht herangezogen werden kann, da es lediglich in einer Geruchsprobe besteht.

Der Rothwein wird mit 2% verdünnter Schwefelsäure versetzt, eine Flasche bis zu $^2/_3$ mit dieser Mischung gefüllt und verschlossen 4—5 Tage in das Sonnenlicht gestellt. Nach dieser Zeit öffnet man die Flasche und prüft den Geruch des Inhalts; der zugesetzte Beerenwein etc. (Fliederbeeren, Himbeeren, Kirschen, Johannisbeeren, Heidelbeeren, Stachelbeeren, rothe Rüben, Mohrrüben) soll jetzt an dem betreffenden charakteristischen Geruch für eine geübte Nase leicht zu erkennen sein.

Zum *Nachweis von Theerfarbstoffen in gefärbten Weinsorten* empfahl E. Ludwig[2]) das Cazeneuve'sche Verfahren in folgender Modification:

Je 10 cc des zu untersuchenden Weines werden mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd in einem Reagensglase ungefähr eine Minute lang geschüttelt, darauf filtrirt man die Flüssigkeit durch ein dreifaches mit Wasser angefeuchtetes Filter. Geht die Flüssigkeit zum ersten Male trüb durch das Filter, so giesst man sie nochmals demselben auf. Das Filtrat von Naturweinen muss alsdann ungefärbt oder höchstens ganz schwach gelblich gefärbt sein; war der zu prüfende Wein jedoch mit einem der 22 geprüften Theerfarbstoffe versetzt, so war das Filter deutlich, in den meisten Fällen sogar intensiv roth gefärbt.

Zur *Erkennung von Theerfarbstoffen im Wein* erhitzt man nach L. Sostegni und F. Carpentieri[3]) 200 cc Wein zum Sieden, setzt 2—4 cc 10%iger Salzsäure hinzu, taucht in die Flüssigkeit einige Fäden mit Soda entfetteter Wolle und erhitzt neuerdings 5 Minuten lang zum Sieden. Die herausgenommene Wolle wird zunächst mit reinem, dann mit kochendem salzsäurehaltigen Wasser, zuletzt wieder mit reinem Wasser ausgewaschen und mit einer aus 50 cc Wasser und 2 cc Ammoniak bestehenden 100° C. heissen Lösung behandelt. Letztere wird noch mit Salzsäure angesäuert, in dieselbe werden neue Wollfäden getaucht, die Flüssigkeit wieder gekocht und die Fäden gewaschen und getrocknet. Bei Weinen, von welchen 1 Liter mit 2 mg verschiedener Farbstoffe versetzt war, ergaben sich folgende Resultate:

Name des Farbstoffes:	Farbe der Wollfäden:
Vinolin	rosenroth bis violett
Bordeauxroth	desgl.
Ponceauroth	rosenroth
Fuchsin	schmutzigweiss
Safranin	schwach rosenroth
Tropäolin 00	strohgelb
Tropäolin 000	schwach orange
Corallin	schmutzigweiss.

1) durch Pharm. Centralh. 1894, 30. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekerv. 1894, 441. Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 191.
3) Le Staz. sperim. agr. ital. 1894, 151.

Wird aus der gefärbten Wolle der Farbstoff wieder durch Kochen mit ammoniakalischem Wasser abgeschieden und die filtrirte Lösung zum Trocknen im Wasserbad verdampft, so erhält man einen Rückstand, dessen Farbe und Reactionen, welche derselbe bei Behandlung mit concentrirter Mineralsäure, mit 10%iger Kalilauge und mit Ammoniak giebt, Anhaltspuncte zur Identificirung des Farbstoffs liefern können. Zu bemerken ist aber, dass die Wolle eine gewisse Menge Salzsäure fixirt, welche als Ammoniumchlorid in die gedachten Rückstände übergeht und beim Behandeln mit Schwefelsäure frei gemacht wird. Es stimmen also bei Anwesenheit dieser Säure die Farbenreactionen nicht immer mit jenen überein, welche bei directen Versuchen mit reinen Farbstoffen erhalten werden. Die Verf. haben echte süditalienische Weine zu diesen Proben benutzt, wobei die Wollfarbe meistens reinweiss, manchmal schmutzigweiss oder schwach gelb oder orange, niemals aber roth oder rosenroth wurde. Fuchsin oder Corallin werden unter den genannten Bedingungen von der Wolle nicht fixirt, die Methode ist daher für diese Farbstoffe nicht brauchbar.

Zum *Nachweis vegetabilischer Farbstoffe im Wein mittels Seifenlösung* lieferte A. Cavalli[1]) einen Beitrag.

Beschlüsse des Vereins schweiz. analyt. Chemiker betreffend die Untersuchung und Beurtheilung der Medicinal-Süssweine[2]).

Zur *Weinbeurtheilung, besonders von Süssweinen* lieferte Niederstadt[3]) einen Beitrag unter Mittheilung von Analysen guter Tokayerweine.

Zur *Beurtheilung der Medicinal-Süssweine* stellte J. Pinette[4]) folgende Thesen auf:

1. Alkohol. Sämmtliche Süssweine sollen mindestens 13 Vol.% Alkohol enthalten. 2. Zuckerfreies Extract. Der Gehalt betrage mindestens 3 g in 100 cc Wein. 3. Mineralstoffe. Der Gehalt betrage mindestens 0,20 g in 100 cc Wein. 4. Sulfate dürfen nur soviel enthalten sein, als 0,30 Kaliumsulfat in 100 cc entspricht. 5. Phosphorsäure soll bei Tokayer und kalifornischem Portwein mindestens 0,040 in 100 cc, bei allen anderen Süssweinen mindestens 0,020 g betragen.

In einem Vortrag über den *Handel mit Medicinal-Tokayerweinen* führte H. Beckurts[5]) aus, dass man für die Beurtheilung falsche, der Weinpanscherei Vorschub leistende Normen bis jetzt für maasgebend gehalten habe, deren Aufstellung nur dadurch hat entstehen können, dass das Material, welches dabei als Basis gedient hat, ebenfalls kein reiner Wein war. Umfangreiche Untersuchungen von unzweifelhaft reinen Weinen dieser Kategorie haben vielmehr ergeben, dass echte, nur aus Trauben gewonnene Süssweine die Bestandtheile in einem ganz anderen Verhältniss enthalten, als bisher von Seiten der Wissenschaft angenommen worden sei. Reiner Ungarwein, aus Traubenmost und Trockenbeeren bereitet, lasse sich von höchstens 15% Alkoholgehalt, dagegen

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 20. 2) Pharm. Centralh. 1894, 165; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 74; Forschungsber. Lebensm. Hyg. u. for. Chem. 1894, I, 86. 3) Pharm. Centralh. 1894, 303. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 433. 5) Apoth. Ztg. 1894, 189.

mit jedem beliebigen Extractgehalt gewinnen und unterscheide sich von den ausnahmslos mit Spiritus versetzten Südweinen (Portwein, Malaga, Madeira) dadurch, dass er ein reines Gährungsproduct ist. Die Kostprobe sei zur Erkennung reinen Ungarweines absolut wertlos, Aufschluss allein giebt die chemische Untersuchung, welche auf folgende Bestimmungen sich zu erstrecken hat: Spec. Gewicht, Alkohol, Extract, Zucker, freie Säuren, Mineralbestandtheile, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Glycerin, Nachweis von vorhandenem Rohrzucker bezw. Stärkezucker. Beckurts giebt hierzu eine Anleitung. — Die chemischen Anforderungen, welche an reinen Ungarwein zu stellen sind, seien im grossen Ganzen richtig in dem vorgeschlagenen Text zum Nachtrage für das D. A.-B. unter dem Artikel „Vinum" festgestellt, nur sei der Minimalgehalt an Phosphorsäure mit 0,05 g etwas zu niedrig angesetzt, während andererseits die Forderung, dass nach Abzug des Zuckers im Liter 45 g Extractivstoff vorhanden sein sollen, auf 40 g zu reduciren sei. — Beckurts theilt zum Schluss *Analysen von Medicinal-Tokayerwein des Handels sowie reinen süssen Ungarweinen* mit.

Ueber die *Beurtheilung der Medicinalweine, speciell Medicinalsüssweine;* von A. Hilger[1]). Nur jene Weine verdienen den Namen Süssweine, welche über 4 % Zucker enthalten, alkoholärmer als die sogenannten Südweine sind und die übrigen Traubensaftbestandtheile in möglichst concentrirter Form enthalten. In diesem Sinne dürften Grenzzahlen für den Gehalt an Phosphorsäure (vielleicht 0,05 % für Phosphorsäure für Ausbruchweine Ungarns, 0,04 für die übrigen Süssweine Ungarns und anderer Länder), vor Allem aber im Interesse der Controle der entsprechenden Concentrationsverhältnisse dieser Weine bestimmte Anforderungen an das Procentverhältniss zwischen Zucker (als Invertzucker berechnet) und dem Gesammtextractgehalt zu stellen sein, welches allgemein als Extractrest bezeichnet wird. In dieser Richtung wäre für Extractrest der ungarischen Ausbruchweine der Procentgehalt 4,5 nicht zu hoch gegriffen, für die übrigen Süssweine 4 %. Verf. fasst in kurzer, kritisch gesonderter Charakteristik die nach seiner Meinung nothwendigen Arbeiten mit Schilderung der Ausführung zusammen und bezeichnet folgende Arbeiten bei der Untersuchung der Süssweine als dringend nöthig: 1. Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Berücksichtigung von 4 Decimalen; 2. Bestimmung des Extractes auf indirectem Wege, event. direct zur Controle; 3. Bestimmung der Asche; 4. der Phosphorsäure; 5. der Gesammtsäure; 6. Polarisation vor und nach der Inversion, event. nach der Vergährung des Zuckers; 7. Bestimmung des Zuckers, der als Invertzucker berechnet wird. Ergänzend zur Seite stehen die Bestimmungen des Gehaltes an Glycerin, auch der freien Säure und des Weinsteins, sowie einzelner Mineralbestandtheile.

1) Apoth. Ztg. 1894, 425. Pharm. Ztg. 1894, 385.

In einem Vortrage von W. Fresenius[1]) über *Süssweine* führt Verf. aus, dass bei der Aufstellung der Grenzzahlen hinsichtlich des Gehaltes an zuckerfreiem Extractrest und Phosphorsäure auf das Maass der vorhandenen Concentration, resp. auf den vorhandenen Zuckergehalt Rücksicht zu nehmen ist, auch ist anzugeben, ob der Zucker als Dextrose oder als Invertzucker zu berechnen ist. Die Resolution der 5. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie bezüglich der Süssweine ist nicht in dem dem Wortlaut derselben entsprechenden positiven Sinne aufzufassen, sondern in dem negativen: „Weine, welche den List'schen Grenzwerthen nicht entsprechen, sind keine reinen concentrirten Süssweine." Verf. stellt ferner fest, dass in Deutschland z. Z. keine allgemeine Vereinbarung existirt, auf Grund deren man nur 40 mg Phosphorsäure in 100 cc fordern darf, auch sei es wünschenswerth, dass die Vorschläge des Reichskanzlers an den Bundesrath bezüglich der Abänderung des Artikels „Vinum" im Deutschen Arzneibuch noch nicht sofort zur Annahme gelangen, da einige der Forderungen modificirt resp. schärfer präcisirt werden müssen und hinsichtlich einiger Puncte eine Mittheilung der bisher vorliegenden Erfahrungen erwünscht erscheint; im Allgemeinen aber ist das den Vorschlägen zu Grunde liegende Princip ein richtiges.

Ungarisches Gesetz, betr. das Verbot der Erzeugung und der Vertreibung von Kunstweinen vom 30. Juni 1893[2]).

Ausführungs-Verordnung zum ungarischen Kunstwein-Gesetz[3]).

Nach diesem Gesetz ist es verboten, solchen Naturwein, welchem auch ausländische Rosinentrauben beigegeben worden sind, unter der Bezeichnung „Tokayer", „Hegyaljaer" oder „Szamorodner" in Verkehr zu bringen; ebenso ist das sonst gestattete Zuckern für die in der Tokayer Weingegend erzeugten Weine unbedingt verboten. Dagegen ist es gestattet, durch Beigabe ausländischer Rosinentrauben nach den Grundsätzen der rationellen Kellerwirthschaft verbesserten Naturwein unter allgemeinen Bezeichnungen als „süssen Wein", „Ausbruch", „Nachwein" in Verkehr zu bringen.

Die *Bestimmung der Phosphorsäure in Süssweinen* empfiehlt Ed. László[4]) nach neuer Methode, nämlich statt wie bisher in der Asche, direct im Wein durch Fällung mittels molybdänsauren Ammoniums vorzunehmen. Nach Prüfung, ob die im Wein enthaltenen Salze und Zucker die Fällung der Phosphorsäure stören, hat László folgende Methode ausgearbeitet:

100 cc Wein werden im Becherglase mit 15 cc Salpetersäure (1,2) und 100 cc Ammoniummolybdänatlösung versetzt, dann $1^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 60° beginnt eine weiterhin noch zunehmende Gasentwickelung, weshalb das Becherglas mit einem Uhrglase zugedeckt wird. Bei 80° trübt sich die Flüssigkeit, und die Abscheidung des Niederschlags erfolgt fast sofort, die Erwärmung muss aber noch bis zu der oben genannten Zeitdauer fortgesetzt werden, um sicher zu sein, dass alle Phosphorsäure ausgefällt ist. Die beim Zusatz des molybdänsauren Ammoniums zum Wein oft

1) XIII. Vers. d. fr. Verein. bayer. Vertr. d. angew. Chem.
2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 120, 178.
3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 26, 41, 57, 69.
4) Chem. Ztg. 1894, 1771.

auftretende tiefbraune Färbung verschwindet beim Erwärmen und macht stets einer goldgelben Färbung Platz. Der Niederschlag von Phosphormolybdänsäure wird abfiltrirt, mit 2%ig. Salpetersäure gewaschen, in Ammoniak gelöst, wobei man stets gefärbte Lösungen bekommt, und in üblicher Weise mit Magnesiamixtur gefällt. Die geglühte pyrophosphorsaure Magnesia ist dunkel gefärbt, oft ganz schwarz, sie muss daher mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure behandelt und nochmals geglüht werden.

Auch die directe Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur giebt genaue Resultate; diese Methode ist aber wegen der Schwierigkeit, welche das Abfiltriren des schleimigen Niederschlages macht, nicht zu empfehlen. In Rothwein und Weisswein lässt sich ebenso wie in Süsswein die Phosphorsäure mittels Ammoniummolybdänat quantitativ ausfällen.

Wie P. Soltsien[1]) mittheilt, ist diese Methode laut Mittheilung in Borgmann's Analyse des Weines, 1884, p. 80, schon von Stutzer angewendet worden. Sie liefert aber nach Soltsien's Erfahrungen keineswegs immer sichere Resultate, sondern wohl nur zufällig bisweilen brauchbare, wenn die Mengen des Extractes und besonders des Zuckers keine zu grossen sind und die Verdünnung eine genügende ist. Verf. räth von der Anwendung dieser Methode zur Phosphorsäurebestimmung in Süssweinen, wobei es auf möglichste Genauigkeit ankommt, ab.

Nach den Resolutionen der freien Vereinigung der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie vom Jahre 1886 sind *„alle concentrirten Süss- und Ausbruchweine*, die nach Abzug des Zuckers noch 4% Extractrest und 4 mg Phosphorsäure (P_2O_5) enthalten, als reine Weine zu betrachten." Mit welcher Geschicklichkeit die Süssweinfabrikanten diesen Forderungen gerecht zu werden vermögen, zeigte R. Kayser[2]) die Untersuchung von vier angeblichen Ungarweinen. Diese Weine, deren Zusammensetzung im Grossen und Ganzen normalen Zahlen entspricht, würden durchaus unbeanstandet geblieben sein, wenn nicht bei der directen Extractbestimmung die ungewöhnlich flüssige Beschaffenheit des gewogenen Extractes aufgefallen wäre. Nach der nunmehr vorgenommenen Glycerinbestimmung enthielten Wein 1.) = 2,6, Wein 2.) = 2,5, Wein 3.) = 4,1 Wein 4.) = 3,5% Glycerin. Angenommen, dass der gesammte in den Weinen vorhandene Weingeist durch Gährung entstanden sei, was doch höchst wahrscheinlich nicht der Fall sein dürfte, so bleibt es doch unmöglich, dass die gefundenen Glycerinmengen ebenfalls durch Gährung entstanden sein könnten; vielmehr ist als sicher anzunehmen, dass das Glycerin zum weitaus grössten Theile als solches zugesetzt worden ist, um auf diese Weise die verlangten 4 g Extractrest für 100 cc Wein zu erzielen. Der Fall zeigt, wie nothwendig es ist, die Glycerinbestimmung, trotz aller Mängel der Methoden, bei Süsswein auszuführen, wenn der Extractrest ein scheinbar normaler ist.

Aus Untersuchungen von Soltsien[3]) geht hervor, dass noch immer sehr viele mit Zuckerlösung versetzte *medicinische Ungar-*

1) Pharm. Ztg. 1894, 865. 2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. I, 18. 3) Pharm. Ztg. 1894, 865.

weine als beste Qualitäten angepriesen werden, durch den Phosphorsäuregehalt aber, der mindestens 0,04 g in 100 cc betragen soll, als Fälschung nachgewiesen werden können.

Die *Zusammensetzung einiger Kunstsüssweine* (Muskat, Malaga, Portwein, Sherry, Madeira und Teneriffa — Hamburger Ursprungs) hat R. Scherpe[1]) untersucht. Wie aus den Untersuchungen und Ausführungen des Verfassers ersichtlich, lassen sich bei der Untersuchung von Süssweinen wohl Anhaltspuncte dafür finden, ob ein natürliches oder ein Kunstproduct vorliegt. Einen Mindergehalt an Mineralstoffen, Phosphorsäure, Kali und Säure wird der Fälscher leicht vermeiden können. Dagegen wird der zuckerfreie Extractrest bei den Kunstsüssweinen in der Regel zu niedrig ausfallen, wenn derselbe nicht durch Glycerin künstlich erhöht worden ist. Daher hat schon R. Kayser die Glycerinbestimmung in Süssweinen als unentbehrlich bezeichnet. Als weiteres analytisches Hülfsmittel kann endlich die Bestimmung des Dextrose- und Lävulosegehalts in Verbindung mit der Polarisation herangezogen werden.

Mavrodaphene, einen griechischen Medicinalwein, hat H. Wefers-Bettink[2]) mit den nachstehenden Ergebnissen untersucht: Alkohol 12,100, Zucker 18,750, Extractrest 1,830, Flüchtige Säuren, berechnet als Essigsäure 0,072, Gesammtsäure, berechnet als Weinsäure 0,498 %. Schweflige Säure Spuren, Schwefelsaures Kalium 0,186, Asche 0,274 %. Verf. ist der Ansicht, dass dieser Wein wegen Fehlens schädlicher Bestandtheile und wegen seines geringen Gehalts an schwefliger Säure und Sulfaten nicht hinter dem Tokayer und verwandten Medicinalweinen zurückstehe.

Ausführlichere Mittheilungen über diesen Wein unter Beifügung der Analysen von R. Fresenius sowie A. Bertschinger veröffentlichte K. Lettenbaur[3]).

Analysen von reichlich chlornatriumhaltigen Naturweinen; von Fr. Turié[4]).

Weine von Salzböden; von Fr. Turié[5]). Aus den vergleichenden Untersuchungen muss man schliessen, dass die Weine, welche auf Salzböden gewachsen sind, etwas reicher an Magnesiumoxyd sind als andere Weine. — Zur *Bestimmung des Magnesiums in auf Meersand gewaschenen Weinen* giebt Verf. folgendes Verfahren an:

Man schlägt das Magnesium aus der Asche von 250 cc Wein als Ammoniumphosphatverbindungen nieder, wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser, löst in 10 cc verdünnter Salpetersäure und verdünnt auf 50 cc. Die Lösung wird genau neutralisirt und dann ebenso verfahren, wie wenn man darin Phosphorsäure mit Uran titriren wollte. Jeder Cubikcentimeter einer Uranlösung, welcher 0,005 g P_2O_5 entsprechen würde, ergäbe 0,0028 g MgO oder 0,0066 g $MgCl_2$. Verf. fand bei 4,51, 1,11, 3,06 und 2,17 g Gehalt an Chlornatrium pro Liter 0,44, 0,18, 0,44, 0,38 g Chlormagnesium pro Liter.

1) Zeitschr. f. anyl. Chemie 1894, 640. Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 363. 2) Apoth. Ztg. 1894, 360. 3) Ebenda 491. 4) Journ. de Pharm. et de Chem. 1893, XXVIII, 542. Chem. Ztg. 1894 Rep. 6. 5) Journ. de Pharm. et de Chem. 1894, XXX, 151. Zeitschr. f. Hyg. und Waarenk. 1894, 237.

Mannithaltige Weine. M. Carles[1]) fand Weine, welche mit Feigenwein gemischt sind, ferner Weine, welche anormal vergohren oder krank geworden sind, vielfach mannithaltig.

Obige Beobachtungen von Carles werden durch Ch. Blarez[2]) bestätigt, der in mehreren unzweifelhaft reinen Bordeauxweinen grosse Mengen von Mannit nachwies.

Ueber *mannithaltige Weine* berichten auch Gayon und Dubourg[3]). Der *qualitative Nachweis von Mannit* wird erbracht, indem man 2—3 cc des Weines langsam bei niederer Temperatur auf einem Uhrglase verdunsten lässt. Bei Vorhandensein von Mannit krystallisirt dieser nach 24 Stunden in Gestalt sehr feiner, seidenartiger Nadeln aus, die sehr gut von Kalium- und Calciumtartrat zu unterscheiden sind. So vermag man noch 1 g Mannit im Liter Wein nachzuweisen.

Ueber den *Saccharingehalt eines Weines* berichtet E. Späth[4]). Der Weisswein hatte beim Oeffnen des Fasses einen normalen Geschmack gezeigt, dagegen später — der Wein war vom Fass verschenkt worden — einen immer zunehmenden, zuletzt sogar widerlich süssen Geschmack angenommen. In der zur Untersuchung vorgelegten Probe wurden 0,029 % Saccharin gefunden. Wahrscheinlich ist das Saccharin oder dessen Natriumsalz in Substanz in das Fass mit dem Wein, der von einer ganz geringen Qualität war, gegeben worden, setzte sich infolgedessen zu Boden und kam erst allmälig in Lösung.

Die *Analyse eines alten Frankenweins* aus dem Jahre 1719 veröffentlichte E. v. Raumer[5]).

Reifestudien an Traubensäften des Jahrganges 1892 u. 1893; von M. Barth[6]).

Untersuchungen über 1892er Weissweine des preussischen Mosel- und Saargebiets veröffentlichte A. Schnell[7]).

Gewinnung und Analysen concentrirter Moste aus gefrorenen Trauben; von P. Kulisch[8]).

Analysen von Weinen aus gefrorenen reifen Trauben veröffentlichte P. Kulisch[9]).

Analysen deutscher und französischer Schaumweine veröffentlichte P. Soltsien[10]).

Die *Untersuchungsergebnisse von reingehaltenen Schweizer-Weinen aus dem Jahre 1893* veröffentlichte A. Bertschinger[11]).

Die *Bernischen Weine. Jahrgang 1893;* von Schaffer[12]).

Untersuchungsergebnisse von reingehaltenen Thurgauer Weinen aus dem Jahre 1893; von A. Schmid, M. Couleru und Komarowsny[13]).

Analysen Tessiner Weine; von Vinassa[14]).

Analysen rumänischer Moste aus Reben, welche auf beweglichem Sandboden gedeihen; von P. Radulescu[15]).

---

1) Union pharm. 1893, XXXIV, 212. 2) Rép. de pharm. 1893, 110—111. 3) Annal. Inst. Past. 1894, VIII, 109; d. Chem. Ztg. Rep. XVIII, 74. 4) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. I, 24. 5) ebenda 342. 6) ebenda 205. 7) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 209. 8) Forschungsber. Lebensm., Hyg. for. Chem. 1894, I, 216. 9) Weinl. XII, 9, 96. 10) Pharm. Ztg. 1894, 865. 11) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, 305. 12) ebenda 317. 13) ebenda 337. 14) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 185. 15) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 61.

Analysen ungarischer Landweine veröffentlichten Liebermann und v. Wartha[1]).

Zur *Charakteristik der californischen Weine;* von W. H. Krug[2]).

Californische Weine aus europäischen Reben hat U. Gayon[3]) untersucht.

Der *Zucker-Säuregehalt der Moste von Victoria und ihre Beziehungen zum Alkoholgehalte der betreffenden Weine;* von G. Wilkinson[4]).

Untersuchung von Capweinen[5]).

Verfälschte Burgunderweine zeigten eine annormale Zusammensetzung und enthielten 2,52, 2,01 und 1,86 % Extract sowie 0,17, 0,18 und 0,18 % Asche; ebenso gab die Farbe andere Reactionen als die Farbe echten Burgunderweins[6]).

Analyse eines echten Portweins, von Oolgaard & Fils in Harlingen (Holland) direct aus Portugal eingeführt:

	Portwein Roth	Portwein Weiss
Spec. Gew. bei 15° C	1,013	1,012
Alkohol in Volumprocenten	20,4 %	20,3 %
Trockenextract	8,62 „	8,86 „
Asche	0,16 „	0,17 „
Nicht flüchtige Säuren (als Weinsäure)	0,32 „	0,26 „
Flüchtige Säuren (als Essigsäure)	0,042 „	0,046 „

Abnorme Bestandtheile fehlten[6]).

Analysen preisgekrönter Johannisbeerweine; von Th. Omeis[7]).

Untersuchungen über den *Ursprung der Weinhefe;* von H. Müller-Thurgau[8]).

Ueber die *Wirkung einiger Antiseptica auf die alkoholische Gährung;* von F. Ravizza[9]).

Erfahrungen bei der Hefereinzucht unter Verwendung rein gezüchteter Hefen zur Weinvergährung; von Schnell[10])

Versuche und Untersuchungen über den Einfluss von verschiedenen Weinhefen auf die Vergährung des Apfelmostes; von E. Hotter[11]).

Ueber die *Reife der Mostäpfel.* L. Lindet[12]) hat mittels der chemischen Analyse den geeignetsten Zeitpunct der Mostbereitung festzustellen gesucht.

Th. Omeis[13]) beantragte, dass ein unter Verwendung von vorzugsweise in Amerika hergestelltem *„concentrirtem Traubenmost“ hergestellter, nicht süsser Wein* nicht mehr als Wein im Sinne des Gesetzes vom 20. April 1892 aufgefasst werden möge, sondern dass solche Producte eine sie von „Wein“ schlechtweg unterscheidende Bezeichnung führen sollten.

Kelhofer[14]) hat die am meisten angepriesenen *Mostsubstanzen zur Darstellung von künstlichem Most* einer Prüfung unterzogen und dabei gefunden, dass dieselben im Grossen und Ganzen ziemlich ähnlich zusammengesetzt sind. Den Hauptbestandtheil in allen bildet der oft mit unangenehmem Beigeschmack behaftete Tamarindenmus, während der zweite

---

1) Weinl. 1894, 435; Zeitschr. f. Nahr., Hyg., Waarenk. 1894, 246.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1894, XVI, 597. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 20. 4) Proceed. of the R. Soc. of Victoria 1894, XCIV, 89; Chem. Centralbl. 1894, LXV, 259. 5) Rev. intern. fals. 1894; Chem. Ztg. 1894. Rep. 73. 6) Rev. intern. fals. durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 207. 7) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I, 257. 8) III. Jahresber. der Versuchsst. Wädensweil 1894, 73. 9) Stat. sperim. Agr. Ital. 1894. XXVI, 357. 10) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 417. 11) Jahresber. Obstver. Steiermark 1894.
12) Compt. rend. durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 63.
13) XIII. Vers. d. fr. Verein. bayer. Vertr. d. angew. Chem.
14) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, 481.

Hauptbestandtheil, mit dem Namen „Weinstoff“ belegt, aus einer Mischung von Weinsäure, Weinstein und Hefe besteht, zuweilen auch noch Stärke, Kino, Tannin, Kaffee-Extract, Salz und andere Stoffe enthält. Um der Flüssigkeit Farbe zu geben, ist ein kleines Fläschchen „Farbstoff“, bestehend aus gebranntem Zucker beigegeben und endlich soll der in einem zweiten Fläschchen enthaltene „Fruchtäther“ oder „Weinäther“ dem Ganzen einen Wohlgeschmack verleihen. Mit den Mostsubstanzen angestellte practische Versuche zeigten, dass die fertigen Getränke nicht nur einen fremdartigen, sondern oft auch einen ganz widerwärtigen Geschmack besitzen.

Oenoglucose ist nach einer Notiz im Handelsberichte von Gehe & Co. ein neuer in Frankreich hergestellter Traubenzucker, der von grosser Reinheit, d. h. ziemlich frei von dextrinartigen Zwischenproducten sein und sich zur Weinverbesserung bezw. Kunstweinfabrication besonders eignen soll.

Ueber eine *neue Methode der Rothweinbereitung* berichtet K. v. Budsky[1]).

Ueber die *Verwendung der Tamarinden zur Weinbereitung;* von H. Kallbrunner[2]).

Die Frage: *Was versteht man unter reinem Stärkezucker, wie er zur Herstellung von Wein gestattet ist; darf solcher Stärkezucker kein Dextrin enthalten?* hat E. Utescher[3]) erörtert.

Ueber *Versuche mit reingezüchteten Hefen bei der Weinbereitung* berichtet Berthault[4]).

Fortschritte auf dem Gebiet der Fruchtweinbereitung; von Nathan[5]).

Ueber die *Herstellung von Obstwein nach dem Diffusionsverfahren;* von P. Kulisch[6]).

Eine *Anleitung zur Haltbarmachung der Flaschenweine* hat N. Nessler[7]) gegeben.

Apparat zum Sterilisiren bezw. Pasteurisiren von Wein und anderen Flüssigkeiten. D. R.-P. 74175 für Otto Fromme in Frankfurt a. M. (Zusatz zum Pat. 70164.)

Ueber die *Conservirung der Weine durch Natriumfluorsilicat* berichtet L. Surre[8]).

Spirituosen.

Die *Verunreinigungen des Alkohols und die analytische Bestimmung derselben;* von Alb. Bergé[9]). Für die Untersuchung der Alkohole bringt Verf. folgendes einheitliche Verfahren in Vorschlag:

1. Die Extractbestimmung kann durch Abdampfen auf dem Wasserbade ausgeführt werden. Für vollständige Analysen soll zuerst im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, dann der Rückstand gewogen und dieser nun bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet werden. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen giebt werthvolle Winke in Bezug auf höhere Alkohole und brenzliche Oele. — 2. Säurebestimmung. Titration von 50 cc mit $^1/_{10}$-KOH; als Indicator ist empfindliches Lackmuspapier anzuwenden. Berechnung auf Essigsäure. — 3. Stickstoffbestimmung. 100 cc werden mit einigen Tropfen Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt, der Alkohol abgedampft und der Gesammtstickstoff wie bei der Wasseranalyse bestimmt; vorzuziehen ist es jedoch, das Ammoniak in eine titrirte Säurelösung zu destilliren, als das Nessler'sche Reagens zu verwenden, da einige Verunreinigungen der Alkohole nicht ohne Einfluss auf das letztere sind. — 4. Die

1) Weinlaube 1893, 505; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 51.
2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 172. 3) Apoth. Ztg. 1894, 957. 4) Ann. agric. Bd. XX, 65. 5) Stuttgart, Vereins-Buchdruckerei. 6) Landw. Jahrb. 1894, 623. 7) Pharm. Centralh. 1894, 691. 8) Monit. scient. 1894, 258; Apoth. Ztg. 1894, 552.
9) Chem. Ztg. 1894, 1323.

Aetherbestimmung, berechnet auf Aethylacetat, geschieht durch Verseifung mit Kalilauge. 109 cc werden mit $^1/_{10}$ KOH genau neutralisirt (Lackmuspapier als Indicator), dann werden noch 20 cc $^1/_{10}$ KOH zugesetzt, in einer Lintner'schen Druckflasche eine Stunde bei 100° erhitzt und abgekühlt; die Menge der zur Verseifung gebrauchten Lauge wird alkalimetrisch bestimmt. — 5. Die Bestimmung der Aldehyde und höheren Alkohole kann mittels Rosanilinsulfit geschehen, doch ist die Reaction nicht sehr scharf. Verf. neutralisirt 150 cc mit $^1/_{10}$ Alkali und unterwirft einer fractionirten Destillation. Was unter 85° überdestillirt, wird in einem Gefässe mit 25 cc reinem Alkohol von 50° G.-L. gesammelt und dient zur Aldehydbestimmung. Das Uebrige dient zur Bestimmung der höheren Alkohole, wobei die Flüssigkeiten vorerst auf 50° G.-L. gebracht werden müssen. Zur Aldehydbestimmung werden 10 cc der Flüssigkeit mit 10 cc Schwefelsäure von 66° Bé behandelt und die Farbe mit einer $^1/_{20000}$-Aldehydlösung, die ebenso mit Schwefelsäure behandelt ist, verglichen. Für die höheren Alkohole dient zum Vergleich eine Lösung von 0.2 g Amylalkohol im Liter. 6. Die Furfurolbestimmung geschieht colorimetrisch; als Vergleichsflüssigkeit wird eine $^1/_{500000}$-Lösung benutzt. Die zu prüfende Flüssigkeit wird verdünnt, bis sie ungefähr denselben Gehalt an Furfurol hat. Statt Anilinacetat empfiehlt Verf. $^1/_2$ cc Anilin und 2 g Salicylsäure für 10 cc der Flüssigkeit und der Vergleichslösung zu gebrauchen. Nach ungefähr 20 Minuten tritt eine bleibende Rosafärbung ein, die aber durch Spuren von Kupfer verdeckt werden kann. 7. Zur Bestimmung der anorganischen Säuren und des Kupfers werden 100 cc mit 5 cc einer 10 %igen, schwach alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, verdampft und geglüht. Der Rückstand wird in 50 cc Wasser gelöst. 25 cc werden mit Baryumnitrat und Salpetersäure versetzt, filtrirt und das abgeschiedene Baryumsulfat gewogen. Das Filtrat wird mit Silbernitrat versetzt, um event. vorhandene Salzsäure zu bestimmen. Die übrigen 25 cc werden mit Ammoniak versetzt. Blaufärbung zeigt Kupfer an, das event. mit titrirter Cyankalilösung quantitativ bestimmt wird.

Ueber die *Unzuverlässigkeit der sogenannten Schwefelsäureprobe für den Nachweis und die Bestimmung von Fuselbestandtheilen im Spiritus;* von M. Glasenapp[1]). Die sogenannte Schwefelsäureprobe ist ein colorimetrisches Verfahren und beruht auf der Bräunung von fuselhaltigem Spiritus durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen des Gemisches. Wenn die Schwefelsäureprobe zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung der Fuselbestandtheile im Spiritus brauchbar sein soll, so müssen sämmtliche Bestandtheile des Fusels, oder doch mindestens die ihrer Menge nach vorherrschenden, in gleicher Weise durch die Schwefelsäure verändert werden. Das ist jedoch nicht der Fall. Verf. hat die verschiedenen, im Rohspiritus vorkommenden höheren Alkohole und Aldehyde auf ihr Färbevermögen mit concentrirter Schwefelsäure geprüft und die Resultate tabellarisch zusammengestellt. Die Schwefelsäureprobe kann im günstigsten Falle, d. h. wenn eine Färbung eintritt, nur den Beweis dafür liefern, dass der Sprit nicht frei von Fuselbestandtheilen ist; irgend welche Schlüsse auf die Quantität des Fusels lassen sich aus dem Färbungsgrad nicht ziehen. Tritt keine Färbung ein, so braucht der Sprit deshalb keineswegs fuselfrei zu sein, er kann im Gegentheil mehr Fusel enthalten, als ein Sprit, der durch Schwefelsäure gebräunt wird. Die Schwefelsäureprobe ist demnach für die Quali-

1) Zeitschr. Spiritind. 1894, 344.

tätsbestimmung von Spiritus und Spriten gänzlich werthlos und sollte für diesen Zweck überhaupt nicht mehr zugelassen werden, am allerwenigsten zu officiellen Prüfungen, für welche nach dem gegenwärtigen Standpunct der Wissenschaft in erster Linie das Röse'sche Verfahren zu empfehlen wäre. Dieselbe gestattet den Nachweis selbst minimaler Mengen (0,01 Vol.-Proc. und weniger) Fuselbestandtheile, sobald man den lichten Durchmesser des calibrirten Rohres des Ausschüttelungsapparates nicht über 5 mm oder besser noch 3 mm nimmt und dafür Sorge trägt, als Vergleichsspiritus einen möglichst von kleinen Resten von Fuselbestandtheilen befreiten Sprit anzuwenden.

M. Glasenapp [1]) macht noch darauf aufmerksam, dass eine Vorbedingung für das Gelingen der *Fuselölbestimmung nach Röse* eine sorgfältige Reinigung des Schüttelapparates ist. Dieselbe geschieht am besten mit concentrirter Schwefelsäure, welche eine Stunde in der vorher ausgetrockneten Schüttelbürette belassen wird. Wird diese Reinigung unterlassen, so ist die spätere Trennung der alkoholischen Flüssigkeit von dem Chloroform keine vollständige, indem Tröpfchen der ersteren an den Gefässwandungen innerhalb der Chloroformsäule haften, daher das Ergebniss der Bestimmung zu hoch ausfällt. Eine andere Fehlerquelle ist der Kohlensäuregehalt mancher Sprite bezw. Rohspiritussorten, welcher eine Vermehrung der Steighöhe des Chloroforms zur Folge hat, da die Kohlensäure einerseits das spec. Gew. des Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser vergrössert, andererseits das des Chloroforms vermindert. Ein Sprit vom spec. Gew. 0,96564, welcher Kohlensäure enthält, wird nicht genau 30 Vol. % Alkohol enthalten, sondern einen seinem Kohlensäuregehalt entsprechend vermehrten Betrag. Eine Steigerung des Alkoholgehaltes hat aber eine Vermehrung der Steighöhe des Chloroforms zur Folge, welche nach Sell für 0,1 Vol. % Alkohol 0,03 cc beträgt. Ein Gehalt des Chloroforms an Kohlensäure bewirkt eine Verminderung des spec. Gew. des Chloroforms und bedingt dadurch eine Volumvergrösserung der absorbirenden Flüssigkeit. Wird ein kohlensäurehaltiger 30 %iger Alkohol mit Chloroform geschüttelt, so nimmt letzteres einen Theil der Kohlensäure unter entsprechender Volumvergrösserung auf.

Ueber *Kornfuselöl;* von A. Hilger [2]).

Den *Nachweis von Kupfer im Branntwein* führt E. Deltour [3]) folgendermaassen: 50 cc des zu untersuchenden Branntweins werden in einer Porzellanschale auf etwa 3—4 cc eingedampft und dann mit einer kleinen Menge einer unlöslichen Fettsäure versetzt. Eine schöne Grünfärbung zeigt etwa vorhandenes Kupfer an.

Entwurf für den Codex alimentarius austriacus: Spirituosen [4]).

1) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 169. 2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I, 182 (s. auch Jahresber. 1893). 3) Chem. Ztg. Repert. 1894, 71. 4) Forschungsb. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I, 354; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 107.

Ueber die *Feststellung von Minimalmengen fremder Stoffe in alkoholischen, zu Getränken dienenden Destillaten und deren Bestimmung* berichtete A. Jorissen [1]). Der Ausschank solcher Getränke, deren Gehalt an Fusel höher ist als 0,314 %, solle verboten werden. Zur Bestimmung desselben empfiehlt er die von Stutzer und Reitmair modificirte Röse'sche Methode, wie sie von Sell für amylalkoholreiche Branntweine angegeben ist.

Die *künstliche Färbung der Liköre und der Zusatz von Zucker zu Spirituosen (Cognac);* von L. Medicus und W. Fresenius [2]).

Das *künstliche Altern von Spirituosen* bewirkt M. A. Villon [3]) durch Behandlung mit Sauerstoff unter Druck.

Die *Lagerung geistiger Flüssigkeiten und Getränke;* von Fr. Knapp [4]). Zum gleichen Gegenstand lieferte auch K. J. Meyer [5]) einen Beitrag.

Verfahren und Apparat zum Altern von Weinen, Spirituosen, sowie anderen Destillations- und Gährungsproducten. D. R.-P. 75070 für F. M. Grumbacher in Berlin.

Apparat zur Verbesserung, Erhaltung und zum Reifmachen von alkoholischen Getränken, sowie von Speise- bezw. Brennölen. W. Saint-Martin, Paris. D. R.-P. 72951.

Ueber die *Bestimmung des Werthes von Cognac mittelst der chemischen Analyse;* von J. Bersch [6]). Die vorhandenen Analysen von Cognac zeigen nicht die geringste Uebereinstimmung. Dies kann aber auch nicht der Fall sein, denn das Rohproduct zur Bereitung des Cognacs — der Wein — zeigt immer einen individuellen Charakter; derselbe ist abhängig von der Traubensorte, von der Güte des Jahrganges — und von der Art der Fermente, welche die Vergährung des Weines bewirken, ferner von der Dauer der Gährung und der Temperatur, bei welcher dieselbe verläuft. Nach dem derzeitigen Stande der analytischen Chemie kann man im Cognac mit Sicherheit nur den Gehalt an Wasser, Aethylalkohol, Extractivstoffen (in diesen Zucker und Gerbstoff) und allenfalls den Gesammtgehalt an flüchtigen freien Säuren bestimmen. Nur wenn man mehrere Liter Cognac auf einmal in Arbeit nimmt, wird es möglich sein, nach dem Verseifungsverfahren die Gesammtmenge der vorhandenen Ester annähernd zu ermitteln. Von einer Nachweisung der einzelnen Ester oder gar dem Mengenverhältniss derselben unter einander kann aber keine Rede sein. Es erscheint daher dermalen ganz unmöglich, durch die chemische Analyse mit voller Bestimmtheit festzustellen, ob eine bestimmte Flüssigkeit reiner Cognac oder gestreckte Waare — oder gar nur eine geschickt angefertigte Nachahmung ist. Ganz ähnlich verhält es sich mit einer ganzen Anzahl anderer Branntweingattungen, von denen hier nur Rum, Arrac und Kirschwasser angeführt sein mögen. Da es sich aber bei amtlichen Untersuchungen derartiger Flüssigkeiten in vielen Fällen darum

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 620. 2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I, 99; s. auch Jahresber. 1893. 3) Durch Pharm. Centralh. 1894, 345. 4) Naturw. Rundsch. 1894, 121; Pharm. Centralh. 1894, 243. 5) Chem. Centralbl. 1894, No. 15; Pharm. Ztg. 1894, 534. 6) Zeitschr. Nahr., Hyg., Waarenk. 1894, VIII, 45.

handelt, ob der Producent dieser Waaren an seiner Ehre ungeschädigt bleibt oder als Fälscher der Strafe anheimfällt, so ist es wohl für jeden Chemiker Gewissenssache, sein Urtheil nicht allein von dem Ergebnisse der chemischen Analyse abhängig zu machen, sondern dasselbe nur im Verein mit jenem eines Fachmannes abzugeben, welcher mit einem empfindlichen Geruchs- und Geschmacksorgane auch die Erfahrung verbindet, die nur durch das Verkosten von tausenden echter Proben gewisser Branntweingattungen gewonnen werden kann. Thatsächlich ist die Kostprobe mit das wichtigste Criterium der Echtheit und Güte.

Mittheilungen über einen grossen *Cognac-Schwindel* veröffentlichte Neumann Wender [1]).

Die *Untersuchung der Spirituosen* muss nach einem zusammenfassenden Bericht von M. Mansfeld [2]) eine zweifache sein. Bei den Trinkbranntweinen und Likören handelt es sich meist nur darum, die Abwesenheit gesundheitsschädlicher Stoffe, insbesondere die Reinheit des verwendeten Alkohols festzustellen, eventuell eine Bestimmung der Hauptbestandtheile vorzunehmen. Bei den gebrannten Wässern im engeren Sinne ist jedoch häufig noch die Frage zu entscheiden, ob dieselben wirklich durch Destillation der betreffenden Rohmaterialien gewonnen wurden, oder ob es sich ganz oder theilweise um Kunstproducte handelt. Einer jeden derartigen Untersuchung hat die Kostprobe voranzugehen. Die Analyse selbst erfordert: 1. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes, zweckmässig mittelst Pyknometer bei 15°, wozu man sich vortheilhaft enghalsiger sogen. Kohlrauschkölbchen von genau 100 cc Inhalt bedient. 2. Bei der Ermittlung des Alkoholgehaltes durch Destillation ist, wenn starke Spirituosen vorliegen, das Kühlrohr mit einem in eine ausgezogene Spitze endigenden Glasrohre zu verbinden, dessen Spitze in ein wenig Wasser eintaucht. 3. Die Extractbestimmung ist durch Eindampfen von 50 cc und Trocknen des Rückstandes vorzunehmen. 4. Die Asche ist nur dann zu ermitteln, wenn der Verdacht eines Wasserzusatzes vorliegt. Zu beachten ist, dass in Branntweinen meist Spuren von Kupfer enthalten sind, die aus den Kühlschlangen durch die im Destillate befindliche Essigsäure gelöst werden. 5. Die Zuckerbestimmung geschieht durch Polarisation vor und nach der Inversion. 6. Farbstoffe werden im Destillationsrückstande und zwar Tannin durch Eisenchlorid, Caramel nach Amthor durch Fällung mit Paraldehyd, Theerfarbstoffe durch Ausfärben mit Schafwolle oder Seide in saurer Lösung bezw. in ammoniakalischer Lösung durch Ausschütteln mit Amylalkohol nachgewiesen. Verf. erwähnt, dass unter dem Namen Cognacin gegenwärtig ein Farbstoff in den Handel kommt, welcher Roccellin, Vanillin und Zucker enthält. 7. Der Nachweis der Bitterstoffe ist schwierig und beschränkt

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 96. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 306; Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1894, 755.

sich meist auf die Abwesenheit schädlicher. Mansfeld besprach sodann eingehend die Prüfung des Alkohols auf Verunreinigungen und führte als Beispiel die Analyse eines Cognacs schematisch vor. Dabei wurden die Verunreinigungen sowohl in Grammen pro 100 cc als auch auf 100 Th. absoluten Alkohols berechnet, ausserdem das Procentverhältniss der einzelnen Verunreinigungen festgestellt. Diese Ausdrucksweise gestattet, wenn die Zusammensetzung einer Originalprobe bekannt ist, zu constatiren, ob dieselbe mit Wasser verdünnt oder mit reinem verdünnten Spiritus gestreckt wurde.

Die *Erkennung und Beurtheilung des echten Zwetschgenbranntweins;* von Vict. Vedrödi[1]). Verf. prüft bei Zwetschgenbranntweinen das specifische Gewicht, den Alkoholgehalt, den Gehalt an Cyanwasserstoff und anderen flüchtigen Säuren nach den üblichen Methoden, und das Benzaldehyd mit Phenylhydrazin. Eine kleine Probe wird ferner mit 50 % Wasser verdünnt, um sich über die Trübungsfähigkeit derselben zu überzeugen; die beim Verdünnen des echten Zwetschgenbranntweins eintretende Trübung kann nur irgend einer Verbindung des Cyanwasserstoffs mit Benzaldehyd oder einem ähnlichen, im Zwetschgenbranntweine vorhandenen Körper zugeschrieben und als Charakteristikon desselben angesehen werden. Ein blausäurefreies, nur Benzaldehyd enthaltendes Product ist künstlich hergestellt. (Umgekehrt ist der Beweis nicht zu führen, denn es kann ja ein blausäurehaltiges Bittermandelöl oder auch Blausäure direct Anwendung gefunden haben! Red. der Pharm. Centralh.) Bei gefärbten Branntweinen wird die Prüfung auf Benzaldehyd und Fuselöl im Destillate vorgenommen.

Mikrobiologisches über die Arracfabrication in Batavia; von C. Eykman[2]).

Die *Gährung bei der Rum-Fabrication;* von Percival St. Grey[3]). Verf. lenkt die Aufmerksamkeit auf die bis jetzt sehr primitive Rum-Fabrication und versucht zu zeigen, dass es durch Anwendung von eingezüchteter Hefe möglich ist, sowohl die Quantität des aus einem bestimmten Gewicht von Melasse erhaltenen Rums, als auch die Qualität desselben zu erhöhen.

Wasser.

Methoden zur Prüfung des Trinkwassers. Eine kritische Uebersicht; von E. Duclaux[4]).

Ueber *Trinkwasser und seine Verunreinigungen;* von M. Kubli[5]).

L'analyse sommaire d'une eau; von Fr. Seiler[6]).

Bemerkungen zur Trinkwasser-Untersuchung; von B. A. van Kettel[7]). Unter dieser Ueberschrift veröffentlicht der Verfasser

---

1) Zeitschr. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 189. 2) Zeitschr. f. Spiritusind. 1894. XVII, 273; Referat in Apoth. Ztg. 1894, 695.
3) The Sugar Cane 1893. Vol. XXV, No. 292. 588.
4) Annal. Inst. Past. VIII. 514; Chem. Centralbl. 1894. II, 559.
5) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894. 545, 561, 577, 593.
6) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, 178.
7) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1894, Febr.; Apoth. Ztg. 1894, 171.

eine längere Abhandlung, in welcher er die von Max Gruber in der Deutschen Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1893, Heft 3, gebrachte Arbeit über die „Grundlagen der hygienischen Beurtheilung des Wassers" im Wesentlichen wiedergiebt und beleuchtet.

Die *mikroskopische Wasseruntersuchung durch Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd;* von H. Laser [1]). Derselbe fand die Angaben Gottstein's nicht bestätigt. Es zeigte sich, dass Wasser mit weniger als 1000 Keimen im cc eine stärkere Gasentwickelung geben kann als solches mit mehr als 1000 Keimen.

Hygiene des Trinkwassers; von A. Gärtner [2]).

Kritische und experimentelle Beiträge zur hygienischen Beurtheilung des Wassers lieferte W. Kruse [3]). Die von ihm aufgestellten Thesen wurden von anderer Seite [4]) einer näheren Besprechung unterzogen.

Beitrag zur hygienischen Beurtheilung des Trinkwassers; von Fr. Schardinger [5]). Mischt man das zu untersuchende, in stärkerem Grade verunreinigte Wasser nicht mit Bouillon, sondern 100 cc desselben mit 10 cc einer sterilisirten Lösung, die je 1 g Pepton und Kochsalz enthält, so zeigt die Mischung nach 24stündigem Verweilen im Brütschrank: 1. Ausgesprochen fäkulenten Geruch. 2. Reichliche, an eingehängtem Bleipapier nachweisbare Entwickelung von Schwefelwasserstoff. 3. Indolbildung.

Das Wasser eines Brunnens, der mit Cementsteinen ausgemauert worden war, enthielt nach Untersuchungen von R. Hefelmann [6]) monatelang 400—700 mg *Aetzkalk* im Liter.

Den *Gehalt des Regenwassers an Chlor* fand N. Passerini [7]) zu 0,168—24,177 mg im Liter.

Der *Gehalt der meteorischen Wässer an Ammoniakstickstoff* ist nach Untersuchungen von Lévy [8]) grösser, als an Nitratstickstoff. Die mittlere Ammoniakstickstoffmenge beträgt hiernach pro ha 0,863 kg; die mittlere Nitratstickstoffmenge beträgt pro ha 0,327 kg.

Die Behauptungen von Ilosvay de Ilosva [9]), dass in der *Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen weder Wasserstoffsuperoxyd noch Ozon vorkomme, sondern die Reactionen nur auf salpetrige Säure hindeuten,* widerlegt E. Schöne [10]) und bleibt bei seiner Schlussfolgerung, dass Luft und Niederschläge Wasserstoffsuperoxyd enthalten, bestehen.

L. L. de Koninck [11]) hat gefunden, dass die Gegenwart von Alkohol die *Reaction mit Nessler'schem Reagens auf Ammoniak*

---

1) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 1894. XVI, 180. 2) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. XXXVII. 448. 3) Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskr. 1894, 1. 4) Apoth. Ztg. 1894, 437. 5) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. 1894. XVI, 853. 6) Pharm. Centralh. 1894, 313. 7) Centralbl. Agr. Chem. 1894, 1. 8) Centralbl. f. Agriculturchem 1894, Heft 10. 9) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 920. 10) ebenda 3011. 11) Chem. News. 69. 220; Chem. Centralbl. 1894. I, 1096.

verhindert bezw. abschwächt, während die Bohlig'sche Reaction mit Quecksilberchlorid nicht gestört wird.

L. Ilosvay de Nagy Ilosva[1]) bestimmt das *Ammoniak* mit dem Wolff'schen Colorimeter unter Anwendung von 110 cc Wasser resp. Lösung und 1 cc Nessler's Reagens. Die Färbung hängt von der Qualität des Reagens ab, für dessen Bereitung Verf. eine Vorschrift giebt. Von den Methoden für die *Bestimmung der salpetrigen Säure* ist nach dem Verf. die Trommsdorff'sche die empfehlenswertheste und von denen für die *Salpetersäure* diejenigen, welche sie durch Reduction zu Ammoniak bestimmen. Bezüglich der Methode von Ulsch hebt der Verf. hervor, dass es nothwendig ist, reines Eisen zu verwenden.

Die vielfach vertretene *Ansicht, dass die in einem Wasser vorhandenen Nitrate kein Beweis seien für die Schädlichkeit desselben,* wird von F. Wallis Stoddart[2]) zu widerlegen versucht. Es ist zunächt nicht erwiesen, dass die Nitrate an sich nicht ganz unschädlich sind. Gegenüber dem Hinweis, dass Wässer, die frei von schädlichen Zuflüssen sind, häufig Nitrate enthalten, zeigt Verf., dass grössere Mengen von Nitraten nur durch Fäulniss thierischer Ueberreste sich bilden und in das Wasser gelangen. Auch die Thatsache, dass frische Abwässer frei von Nitrat sind, beweist nichts, weil solche Abwässer Nitrit und Ammoniak enthalten. Bei der die Bildung von Nitraten bedingenden Oxydation werden nicht immer die schädlichen Stoffe mitzerstört, namentlich ist dies nicht der Fall, wenn die Bildung von Nitraten während der Filtration durch eine verhältnissmässig dünne Bodenschicht sehr rasch vor sich geht. Verf. hält jedes Wasser, das etwa 0,5 Grain Nitratsticktoff in einer Gallone Wasser enthält, für verdächtig.

V. Vedrödi[3]) fand in dem Wasser von im ungarischen Alföd neu gebohrten Brunnen fast ausnahmslos in grösserer oder geringerer Menge *Ammoniak* und *Salpetersäure,* hie und da auch *salpetrige Säure,* ferner immer eine grössere Menge organischer Substanz und zwar in Wässern, die aus grosser Tiefe stammten und in Folge dessen frei sein mussten von verunreinigenden Zuflüssen. Es zeigte sich, dass der Boden des ungarischen Alföd selbst in grossen Tiefen Stoffe enthält, die im Allgemeinen als die Zeichen einer Fäulniss angesehen werden. Das Wasser der frisch angelegten Brunnen enthält die genannten Stoffe meist so lange, als das Wasser noch trüb von Erdbestandtheilen war, wurde das Wasser jedoch klar, so verlor sich allmälig der Gehalt desselben an solchen Stoffen.

Wässer aus Brunnen, die sich in der Nähe von Kirchhöfen befinden, zeigten nach Analysen von I. A. Voelcker[4]) einen hohen

1) Bull. Soc. Chim. XI, 216; Chem. Centralbl. 1894. I, 746.
2) Practitioner Analyst XVIII, 293. XIX, 18 u. 39; Chem. Centralbl. 1894. I, 225. 393. 523. 3) Chem. Ztg. 1894, 585.
4) Analyst. XIX, 107; Chem. Centralbl. 1894. I, 1086.

Gehalt an Chlor, Salpetersäure und Phosphorsäure, enthielten dagegen wenig Ammoniak.

Zusammensetzung von Steinkohlen-Grubenwässern; von J. König[1]).

Bei einem von Denis Mounier und H. Auriol[2]) angegebenen Verfahren zur *volumetrischen Bestimmung der Salpetersäure* findet das bereits früher von Schulze und Ulsch benutzte Princip der Reduction der Nitrate mittels Natriumamalgam in saurer Lösung erneute Anwendung. Ein besonders construirter Apparat wird beschrieben. Die Bestimmungen der Nitrate im Trinkwasser ergaben befriedigende Resultate. Humuskörper und andere Salze beeinflussen die Resultate nicht.

Augustus H. Gill[3]) hat bei der *colorimetrischen Bestimmung der Nitrate* in Trinkwässern mit Phenoldisulfosäure, wobei deren Umwandlung in Pikrinsäure erfolgt, die besten Resultate erhalten. Die Darstellung der Phenoldisulfosäure wird beschrieben. Das Eindampfen des Wassers geschieht am besten bei 100°, sind aber viel Chloride vorhanden, so muss bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure eingedampft werden. Zusatz von Soda vor dem Eindampfen verbessert die Resultate nicht. Die Bestimmung der Nitrate durch Reduction zu Ammoniak hat zu viele Fehlerquellen. Verf. ist der Ansicht, dass colorimetrische Bestimmungen der Salpetersäure durch Bildung stark gefärbter Verbindungen sicherere Resultate geben würden als die Reductionsmethoden.

G. Lunge und A. Lwoff[4]) benutzen zur *colorimetrischen Bestimmung der Salpetersäure neben salpetriger Säure* Brucinlösung, für die salpetrige Säure eine Lösung von α-Naphthylamin in Wasser und Eisessig, der eine gewisse Menge Sulfanilsäure zugesetzt ist.

Die Brucinlösung zur Bestimmung der Salpetersäure stellt man her aus 0,2 g Brucin und 100 cc concentrirter reiner Schwefelsäure. Eine Normallösung, welche $^1/_{100}$ mg Stickstoff in Form von Salpetersäure in 1 cc enthält, wird durch Auflösen von 0,0721 g Kaliumnitrat in 100 cc Wasser und Verdünnen von 10 cc dieser Lösung mit concentrirter Schwefelsäure auf 100 cc erhalten. Man benutzt zur colorimetrischen Bestimmung der Salpetersäure enge Cylinder aus weissem Glas, bringt in den einen 1 cc der Normallösung und 1 cc Brucinlösung, füllt mit reiner concentrirter Schwefelsäure auf 50 cc auf, giesst das Gemisch in einen Kolben, erwärmt auf 70 bis 80°, kühlt, nachdem die Färbung schwefelgelb geworden ist, ab und giesst die Lösung in einen Cylinder zurück. In derselben Weise verfährt man mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, macht dann in dem einen oder anderen der Cylinder durch Abgiessen eines Theiles des Inhaltes den Farbenton dem des anderen Cylinders vollständig gleich und bestimmt nach der Normallösung den Salpetersäuregehalt der angewendeten Flüssigkeit. Die Gegenwart von salpetriger Säure hat auf diese Reaction bezw. Bestimmung keinen Einfluss. Zur Darstellung des Reagens zum Nachweis von salpetriger Säure kocht

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 389. 2) Arch. soc. phys. Genève XXXI, 352; Chem. Centralbl. 1894. I, 1095. 3) Journ. Amer. Chem. Soc. XVI, 122 u. 193; Chem. Centralbl. 1894. I, 696 u. 842. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 345.

man 0,1 g reines α-Naphthylamin mit 100 cc Wasser, setzt 5 cc Eisessig und eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 cc Wasser dazu. Zur Normallösung löst man 0,0493 g reines Natriumnitrit = 10 mg Stickstoff in 100 cc Wasser, setzt hiervon 10 cc zu 90 cc reiner Schwefelsäure und hat dann in jedem Cubikcentimeter = $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff. Zur Ausführung der Bestimmung verdünnt man 1 cc des Reagens in jedem der beiden Cylinder mit je 40 cc Wasser, setzt etwa 5 g festes Natriumacetat und 1 cc der Normallösung in dem einen Cylinder und in dem anderen das Natriumacetat und 1 cc der zu prüfenden Flüssigkeit hinzu, mischt gut und vergleicht die Farben. Ein Erwärmen ist hierbei nicht nothwendig, vielmehr zu vermeiden.

Als *Reagens auf Nitrite*, welches eine sehr empfindliche und schöne Reaction noch mit Spuren von Nitriten bei Wasseruntersuchungen giebt, empfiehlt O. Bujwid[1]) das Indol. Man nimmt 10 cc Wasser, erwärmt dasselbe mit einigen Tropfen reiner Salzsäure auf 70—80° und setzt einige Tropfen Indollösung hinzu; als letztere dient eine 0,1—0,2 ‰ig. alkoholische, mit Wasser verdünnte Lösung. Bei Gegenwart von Nitriten tritt sogleich eine schönrothe Färbung auf, welche während einiger Minuten etwas stärker wird. Die Reaction kann auch zu colorimetrischen Bestimmungen dienen.

Um in *eisenoxydhaltigen Wässern, Lösungen etc. die salpetrige Säure nachzuweisen*, säuert man nach H. Král[2]) die betreffende Probe mit reiner Oxalsäurelösung 1 : 10 an, setzt hierauf die Jodkaliumstärkelösung (1 Jodkalium : 10 Stärkelösung) zu und erhält jetzt die gewünschte Reaction, ohne dass die Eisenoxydsalze auf dieselbe einen Einfluss haben. — Verf. will bei Prüfung auf salpetrige Säure in allen Fällen nur die Oxalsäure angewendet wissen, um damit Irrthümern und Zweifeln zu begegnen, da man nie eine Jodstärkereaction erhält, was aber bei der, wie jetzt üblich, angewendeten Schwefelsäure in den meisten Fällen eintritt, auch wenn keine salpetrige Säure vorhanden ist, wenngleich innerhalb eines grösseren Zeitraumes. Ob sich nicht die von Mohr vorgeschlagene Methode verwirklichen lässt, die Jodstärkereaction in eine quantitative zu verwandeln und mit $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natrium das abgeschiedene Jod zu messen, was bei den bisher angewendeten Säuren nicht möglich war, will Verf. durch weitere Versuche feststellen.

Der *Nachweis von Nitriten im Trinkwasser* mittels Jodkalium, einigen Körnchen Stärke und Schwefelsäure liefert unsichere Resultate. A. Gawalowski[3]) verwendet stets Jodkaliumlösung, absolut frei von jodsaurem Kalium und in blauer Flasche aufbewahrt, mit Kaliumpermanganat destillirtes Wasser, chemisch reines Amylum in Kleisterform, frisch bereitet, und verd. Salzsäure; dann ist die Reaction unbedingt zuverlässig.

Ueber die *Wirkung der Temperatur auf den Empfindlichkeitsgrad der Jodstärke-Reaction (Trommsdorff)* berichtete Tschirikow[4]).

1) Chem. Ztg. 1894, 364. 2) Pharm. Centralh. 1894, 619.
3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 293 u. 345.
4) ebenda 346; s. auch Jahresber. 1891.

Eine *Vereinfachung der Bestimmung und Berechnung der organischen Substanz im Trinkwasser nach der Methode von Kubel* will P. E. Alessandri [1]) dadurch herbeiführen, dass er die jetzt gebräuchlichen $^1/_{100}$ Normal-Lösungen von Permanganat und Oxalsäure durch Lösungen von anderem Titer ersetzt. Verf. bereitet seine Permanganatlösung aus 0,210 Permanganat auf 1 Liter und seine Oxalsäurelösung aus 0,400 Oxalsäure auf 1 Liter. Diese Lösungen sind annähernd äquivalent, und durch das bekannte Einstellungsverfahren und durch weiteren Zusatz von Permanganat oder Wasser wird die Permanganatlösung der Oxalsäurelösung vollständig äquivalent gemacht. Mit der so eingestellten Permanganatlösung bestimmt Verf. nun direct und ohne weitere Verwendung von Oxalsäure die organische Substanz, indem er 100 cc Wasser mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure bei Anwesenheit von Nitriten zunächst 5 Minuten aufkocht, alsdann tropfenweise aus einer Bürette Permanganatlösung zusetzt, und zwar während das Wasser weiter kocht und so lange als dasselbe noch entfärbt wird. Sobald das Wasser leicht gefärbt ist, — nach A. sind 0,2 cc seiner Permanganatlösung für 100 cc zur deutlichen Wahrnehmung einer Färbung erforderlich — lässt man noch 6—7 Minuten kochen und dann den bedeckten Kolben ruhig stehen. Verschwindet die Färbung wieder, so muss man von Neuem mit Permanganat aufkochen. Hält sie dagegen 5 Minuten nach Abschluss des Kochens an, so kann man die Oxydation als beendet ansehen, und man liest nun die verbrauchte Menge Permanganatlösung, die direct der vorhandenen Menge der organischen Substanz entspricht, an der Bürette ab. Jeder cc zeigt somit 0,001 organischer Substanz für 100 T., 0,01 für 1000 und 1,0 für 100,000 T. des untersuchten Wassers an. Will man nicht die sog. organische Substanz, sondern den Kaliumpermanganat-Verbrauch angeben, so hat man die verbrauchte Anzahl cc Permanganatlösung nur durch 5 zu dividiren. (Die Berechnung ist bei dem vorgeschlagenen Verfahren allerdings wesentlich erleichtert und dieser Umstand dürfte besonders da in Betracht kommen, wo etwa Aerzte oder andere mit chemischen Arbeiten und Berechnungen nicht genügend Vertraute Massenuntersuchungen vornehmen. Dagegen bedürfte es doch wohl weiterer Bestätigung, ob bei dem allmäligen Zusatz des Permanganats und bei kürzerem oder längerem Kochen dieselben Ergebnisse erzielt werden, als bei dem Kubel'schen Verfahren, bei welchem bekanntlich stets bei einem grösseren Ueberschuss von Permanganat gleich lange Zeit gekocht wird, und zwar nach Tiemann-Gärtner jeweils 10 Minuten. Auch das zur Entfernung der Nitrate vorgeschriebene Kochen des Wassers mit Schwefelsäure vor dem Zusatz von Permanganat ist nicht unbedenklich mit Rücksicht auf etwa vorhandene flüchtige organische Substanzen.

Zur *Bestimmung der reducirenden Einwirkung der im*

1) L'Orosi, 1893, No. 12.

Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat empfiehlt A. Zega[1]) zur Erzielung sich stets gleichbleibender Resultate folgendes Verfahren:

50 cc des zu untersuchenden Wassers werden in einem ca. 100 cc fassenden Kölbchen mit 5 cc der üblichen Permanganatlösung, 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 2 Vol. Wasser) versetzt, 20 Min. auf ein kochendes Wasserbad gestellt, alsdann wie gewöhnlich mit Oxalsäure und Permanganat zu Ende titrirt. Während die mit gewöhnlichem Wasser oder solchem mit nicht flüchtigen Stoffen versetzten erhaltenen Werthe bei dieser Methode wie bei den anderen genannten gut übereinstimmten, zeigten sich beim Zusatz von flüchtigen Stoffen enorme Differenzen. 100000 T. mit Aether versetzten Wassers verlangten beispielsweise nach Kubel 0,6 T., nach Schulze 0,3 T., nach Verfassers Methode 9 T. Permanganat etc.

Die Titerstellung der Permanganatlösung erfolgt in von organischen Substanzen vollkommen freiem dest. Wasser, indem man 50 cc desselben wie eine zu untersuchende Wasserprobe behandelt, oder in einer bereits austitrirten Probe, welche, nachdem man bis zur Endreaction titrirt hat, von Neuem mit 5 cc Permanganat versetzt, 10 Min. auf dem kochenden Wasserbade gelassen und dann austitrirt wird.

P. E. Alessandri[2]) hat einige Wässer, welche ihres hohen *Phosphorsäuregehaltes* wegen für Genusszwecke als unbrauchbar bezeichnet worden waren, bacteriologisch untersucht und als sehr reine Trinkwässer befunden. Alessandri leitet den Phosphorsäuregehalt von Ueberresten vorweltlicher Thiere ab, deren Versteinerungen sich in unteren Gesteinsschichten finden. Durch einfaches Kochen können die Wässer von der an Calcium gebundenen Phosphorsäure befreit werden. — Zur *Bestimmung der Phosphorsäure im Trinkwasser* empfiehlt Alessandri die colorimetrische Bestimmung mit Molybdänlösung; als Vergleichsflüssigkeit benutzt er eine mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure hergestellte Lösung von 0,1 g Calciumphosphat in 1000 cc Wasser, welche Lösung noch weiter verdünnt wird. Bei einem Gehalt an Phosphorsäure, welcher unter 5 mg im Liter beträgt, ist die Methode brauchbar, da sich dann die gelbe Färbung der Flüssigkeiten gut vergleichen lässt; ist die Phosphorsäuremenge grösser, so muss das Wasser verdünnt werden, weil sonst mit dem Reagens Niederschläge entstehen.

Kritische Studien der Methode der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern, mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen, von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure nebst Beiträgen zur Kenntniss der Bildung kohlensaurer Salze in den Wässern; von C. Kippenberger[3]). Auf die eingehende und sehr bemerkenswerthe Arbeit wird besonders hingewiesen; ein näheres Eingehen auf dieselbe an dieser Stelle gestattet leider der Raum nicht.

Einen *einfachen Apparat zur Extraction der im Wasser gelösten Gase für deren Untersuchung* hat Sidney Harvay[4]) angegeben.

---

1) Chemiker-Ztg. 1894, 2. 2) Selmi III, 8—9; Pharm. Post 1894, 75. 76. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg. u. for. Chemie I. 227. 263. 332. 374. 4) Abbildung und Beschreibung siehe in Analyst XIX, 121 und Chem. Centralbl. 1894. II, 218.

Ueber *einige am Apparate von Romyn zur Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser angebrachte Verbesserungen* berichtete J. C. Boot[1]).

A. C. Huysse[2]) hat Versuche angestellt, die Reaction auf Schwefelwasserstoff mittels Para-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid in saurer Lösung, auch für die *quantitative Bestimmung geringer Schwefelwasserstoffmengen* zu verwerthen und ist zu dem Ergebniss gelangt, dass das Verfahren mindestens so gut ist, als das Nitroprussidnatrium-Verfahren und anwendbar ist bei Lösungen mit einem Gehalt von 1 bis 48 Theilen Schwefelwasserstoff in 10 Millionen Theilen der Lösung.

An Lösungen sind erforderlich: 1. Ferrichloridlösung von etwa 0,5 %. 2. Salzsäure von etwa 30 %. 3. Eine Lösung von salzsaurem Para-Amidodimethylanilin von etwa 2 %. 4. Schwefelwasserstofflösung, deren Gehalt in bekannter Weise durch $^1/_{100}$ Normallösungen von Jod und Natriumthiosulfat ermittelt wird. Zur Prüfung des Verfahrens wurden in 6 zu colorimetrischen Arbeiten bestimmte Cylinder je 50 cc ausgekochten destillirten Wassers, verschiedene aber bekannte Mengen der unter 4 genannten Schwefelwasserstofflösung mit ermitteltem Gehalt, 1 cc Salzsäure, 4 Tropfen der Paraamidodimethylanilinlösung und 5 Tropfen der Eisenchloridlösung gegeben. Alsdann wurde mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Ein 7ter Cylinder diente zur Aufnahme der auf ihren Gehalt zu untersuchenden Schwefelwasserstofflösung, die in der gleichen Weise, wie vorstehend angegeben, behandelt wurde. Die eintretende Blaufärbung wurde mit den Färbungen in den 6 anderen Cylindern verglichen. In den sehr verdünnten Lösungen tritt die reine Blaufärbung, wie sie für die vergleichende Beobachtung nothwendig ist, erst nach etwa einer Viertelstunde ein. Der so in der zu untersuchenden Lösung gefundene Gehalt an Schwefelwasserstoff stimmte genügend genau mit dem durch Titrirung mit Jodlösung und Natriumthiosulfatlösung gefundenen überein.

Ammoniakalische Silberlösung als Reagens auf kohlensaures Eisenoxydul bei der Trinkwasseruntersuchung; von J. J. Couvée[3]). Die reducirende Wirkung des Wassers gegenüber ammoniakalischer Silberlösung wird in erster Linie durch den Gehalt desselben an kohlensaurem Eisenoxydul verursacht. Eine ammoniakalische Silberlösung ist, wie auch weitere Versuche bewiesen haben, ein äusserst empfindliches Reagens auf Ferroverbindungen.

Einen *Beitrag zur Beurtheilung der stark eisenhaltigen Grundwässer* lieferte M. T. Lecco[4]). Derselbe fand in dem für die neue Wasserleitung der Stadt Belgrad bestimmten Grundwasser zusammen mit Eisen Ammoniak, während solche Brunnen, welche kein Eisen enthielten, auch frei von Ammoniak waren. Bei dem Enteisenungsprocess durch Lüften des Wassers verschwand mit dem Eisengehalt auch das Ammoniak, dagegen wurde aus diesem salpetrige Säure gebildet. Lecco schreibt das Vorhandensein von Ammoniak der Gegenwart von Eisen und dem Mangel an Sauerstoff in den betreffenden Erdschichten zu. Würde das Wasser, wie es

---

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas XIII, 88; Abbildung und Beschreibung s. auch Chem. Centralbl. 1894. II, 598. 2) Nederlandsch Tijdschrift voor Parmacie u. s. w. 1894, Juniheft. 3) ebenda. Nov.; Apoth. Ztg. 1894, 893. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 217.

bei Gegenwart von Sauerstoff in den Erdschichten sein müsste, statt Ammoniak Salpetersäure enthalten, so würde das nicht auffallen.

Auf die *Fehlerquellen, welche bei der hydrotimetrischen Analyse durch die Verdünnung von sehr hartem Wasser sowie durch die Anwesenheit von Magnesia entstehen,* weist A. Bomboletti[1]) hin.

Zur *maassanalytischen Bestimmung des Kalks im Trinkwasser* hat J. Knobloch[2]) eine neue Methode ausgearbeitet, zu welcher folgende Lösungen erforderlich sind: $^1/_{10}$ Normal-Kaliumfluoridlösung, $^1/_{60}$ Normal-Eisenchloridlösung, $^1/_{30}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung und Zinkjodidlösung. Enthält das Wasser salpetrige Säure in solchen Mengen, dass sie bei der Bestimmung in Betracht kommen, so bestimmt man diese zuerst und zieht sie dann vom Gesammtresultate ab.

Zur Bestimmung des Gesammtgehaltes an Kalk werden 50 cc des zu untersuchenden Wassers, das selbstverständlich möglichst frisch sein muss, mit Kaliumfluoridlösung im Ueberschuss versetzt (10—20 cc), sodann die gleiche Menge Eisenchloridlösung und nach dem Umschütteln 1 g Zinkjodidlösung hinzugefügt. Darauf stellt man $^1/_2$ Stunde im geschlossenen Gefäss bei 35—40° bei Seite und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{30}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung. 1 cc derselben entspricht 2,0 mg Ca. Zur Bestimmung des bleibenden Kalkgehaltes kocht man 100 cc Wasser $^1/_4$ Stunde lang, bringt durch Zusatz von destillirtem Wasser wieder auf 100 cc, filtrirt und bestimmt in 50 cc des Filtrates nach dem Ansäuern den Kalk wie oben. Zieht man den permanenten von dem absoluten Kalkgehalt ab, so erhält man den temporären.

Während schon früher von Ketting und Pollack nachgewiesen wurde, dass die *Griess'sche Methode zum Nachweis von thierischen Abfallstoffen* unter Umständen trügt und dass noch andere organische Stoffe (Theerproducte) die Reaction geben, findet J. J. Couvée[3]), dass auch eisenhaltiges, aber sonst reines Wasser mit dem Reagens eine deutliche Gelbfärbung giebt.

Eine *einfache Methode zur Wahrnehmung von fäkalischen Verunreinigungen des Trinkwassers* theilte H. Nördlinger[4]) mit. Auf die Wahrnehmung, dass nach Desinfection von Abtrittgruben mit Saprol Brunnenwässer in der Nähe derselben einen intensiven Geschmack nach Saprol annahmen, gründet der Verf. sein Verfahren, eine Communication von Abgrittgruben und Brunnen nachzuweisen. Bei einer einmillionenfachen Verdünnung kann Saprol noch durch Geschmack und Geruch wahrgenommen werden, bei einer zweimillionenfachen Verdünnung noch durch den Geschmack.

Einen *Beitrag zur Frage der Bleiaufnahme durch Quellwasser* liefert B. Proskauer[5]).

Ueber die *Löslichkeit von Metallen und Metalloxyden im Wasser* berichtete Hinze[6]). Ein Liter Brunnenwasser enthielt nach

---

1) Gazz. chim. ital. XXIV. II, 26; Chem. Centralbl. 1894. II, 599.
2) Pharm. Ztg. 1894, No. 64. 3) Chem. Centralbl. 1894. II, 930.
4) Pharm. Centralh. 1894, 109. 5) Zeitschr. f. Hyg. u. Infektkrankh. XIV, 292; Apoth. Ztg. 1894, 85, (s. auch Jahresber. 1893).
6) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I, 105

längerem Stehen in einem galvanisirten, mit Zinküberzug versehenen Eisenrohr der Hausleitung 10 mg, eine andere Probe nach einer Stunde schon 6 mg Zinkoxyd. Das Wasser einer Hausleitung enthielt sogar nach vierjährigem Gebrauch der Röhren 8 mg Zinkoxyd im Liter. Verf. theilt noch mit, dass Zink nur bei Gegenwart von Chlorammonium durch Schwefelammonium und Ammoniak quantitativ gefällt wird. — Stockmeier[1]) hat ähnliche Erfahrungen gemacht, doch waren die von ihm beobachteten Zinkmengen viel geringer (nur 1 mg im Liter). Er hebt hervor, dass namentlich die weichen, sog. Granitwässer Zink sehr stark angreifen und lösen.

Die *Einwirkung des Wassers auf Metalle* hat auch C. Guldensteeden-Egeling[2]) geprüft. Zur Entscheidung der Frage, aus welchem Metall am zweckmässigsten ein kleineres Wasserreservoir für eine Hausleitung anzufertigen sei, wurden verschiedene, zum Theil gefirnisste Metalle der Einwirkung des Wassers ausgesetzt. Auf Grund der Ergebnisse wurde für die Anfertigung des Reservoirs verzinntes Kupfer empfohlen. Und um einen sicheren Schutz gegen einen etwaigen Bleigehalt des Zinns zu haben, würde das Reservoir ausserdem mit einem schwarzen Hartlack zu überziehen sein.

Bericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der bacteriologischen Wasseruntersuchung; von R. Emmerich[3]).

Ueber *bacteriologische Wasseruntersuchungen;* von A. Kleiber[4]).

Ueber die *bacteriologische Untersuchung des Trinkwassers und des Wassers für industrielle Zwecke* sprach F. Molnár auf dem VIII. intern. Congress für Hygiene und Demographie.

In Bezug auf die *bacteriologische Untersuchung der Trinkwässer* perhorrescirt E. Malvoz-Lüttich[5]) die Bestimmung des Gesammtgehaltes an Bacterien, welche nicht nur kein Urtheil über die Zulässigkeit gestatte, sondern sogar Anlass zu Missdeutungen gebe. Die Beurtheilung könne nur unter Berücksichtigung der localen Bedingungen, Herkunft, Art und Weise der Gewinnung, Natur des Terrains u. s. w. stattfinden.

Ueber *einige bacteriologische Wasseruntersuchungen, u. A. über den Nachweis von Typhusbacillen* berichtet L. Grimbert[6]).

Zum *Nachweis von Cholera- und Typhusbacillen im Wasser unter Verwendung der Centrifugen* gab W. Thörner[7]) eine Anleitung.

Die *Technik der Bacteriologie bei Wasseruntersuchungen;* von Th. Kyll[8]).

Einen *neuen Apparat für die Entnahme von Wasser in verschiedenen Tiefen für die bacteriologische Analyse* hat C. Gonçalves[9]) angegeben.

Apparat zur Probeentnahme von Wasser in einiger Entfernung unter der Oberfläche; von W. T. Burgess[10]).

---

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 105. 2) Nederlandsch Tijdschrift foor Pharmacie u. s. w., 1894, Mai; Apoth. Ztg. 1894. 3) Forschungsber. Lebensm., Hyg. u. forense Chemie I, 42, 84 u. 116. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894, 441. 5) Vortr. auf d. intern. Congress für angew. Chemie; Pharm. Ztg. 1894, 620. 6) Journ. d. Pharm. et de Chim. XXVIII, 393. 7) Pharm. Centralh. 1894, 578. 8) Zeitschr. f. ang. Chem. 1894, 377. 9) Durch Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 257. 10) Chem. News LXX, 54; Chem. Centralbl. 1894, II, 598.

Ueber *die Arbeiten der bacteriologischen Untersuchungsstation in Bonn im Jahre 1893;* von Dönitz[1]).

De *l'action de l'eau de mer sur les microbes;* von P. A. Cassedebat[2]).

Beiträge zur Beurtheilung der Einwirkung des Lichtes auf Bacterien; von A. Dieudonné[3]).

Ueber die *Bedeutung des Wasserstoffsuperoxydes für die bacterientödtende Kraft des Lichtes;* von A. Dieudonné[4]).

Notiz über den *Nachweis von Protozoën und Spirillen im Trinkwasser;* von M. W. Beyerinck[5]).

Ueber das *Vorkommen Gährung erregender Spaltpilze in Trinkwasser und ihre Bedeutung für die hygienische Beurtheilung desselben;* von Schardinger[6]).

Ueber das *Verhalten einiger pathogener Mikroorganismen im Wasser;* von N. Bolrow[7]).

Die *neuen gekrümmten Wasserbacillen;* von J. Arnould[8]).

Ueber das *Vorkommen des Vibrio Metschnikovi in einem öffentlichen Wasserlauf;* von Pfuhl[9]).

Lebensdauer des Milzbrandbacillus im Boden, im Trink- und Meerwasser und in den Abfallwässern; von S. Sirena und G. Scagliosi[10]).

Beitrag zur *Kenntniss der im Flusswasser vorkommenden Vibrionenarten;* von E. Wernicke[11]).

Versuche zum *Nachweis von Choleravibrionen im Flusswasser;* von Dunbar[12]).

Ein Beitrag zur *Kenntniss der den Choleravibrionen ähnlichen Wasserbacterien;* von Kutscher[13]).

Ueber eine *neue choleraähnliche Vibrionenart;* von M. Ivanoff[14]).

Die *Wasser-Vibrionen und die Aetiologie der Cholera;* von Sanarelli[15]).

Ueber eine die *Nachweisung von Choleravibrionen im Wasser erleichternde Untersuchungsmethode;* von S. Poniklo[16]).

Zur *Frage der raschen Bacteriendiagnose der Cholera;* von Zabolotny[17]).

Nochmals zur *Diagnose der Cholera mittels Agarplatten;* von Freymuth und Lickfett[18]).

Over cholera-bacillen, onlongs in Nederland uit rivier-, vaart-, grachten slootwater gekweekt; von C. H. H. Spronck[19]).

Choleraexplosionen und Trinkwasser; von M. von Pettenkofer[20]).

Ueber die *Cholera und die Lebensfähigkeit der Choleravibrionen im Wasser;* von Mandelstamm[21]).

Zusammenfassende *Uebersicht über die in den letzten zwei Jahren gefundenen „choleraähnlichen Vibrionen;* von Dieudonné[22]).

Bacteriologische Untersuchungen über die Choleraepidemie in Livorno in den Monaten September und October 1893; von Termi und Pellegrini[23]).

---

1) Ctrbl. Bact. Paras. 1894, XVI. 573. 2) Revue d'Hyg. 1894, p. 104; durch Ctrbl. Bact. Paras. 1894, XVI, 265. 3) Arb. Kais. Ges. Amts IX. 405. 4) Ebenda 537. 5) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XV, 10. 6) Wien. klin. Wochenschr. V, No. 28 u. 29; Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XV, 48. 7) Diss. Dorpat 1893; Chem. Centralbl. 1894, I, 167. 8) Rev. d'hyg. 1894, XVI, 222; Chem. Ztg. 1894, Rep. 123. 9) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect. 1894, XVII, 234. 10) Durch Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XV, 952. 11) Arch. d. Hyg. 1894, XXI, 166. 12) Arb. Kaiserl. Gesundheitsamts 1894, IX, 378—400. 13) Dtsch. med. Wochenschr. 1893, No. 44. 14) Ztschr. Hyg. 1893, XV, 434. 15) Ann. Inst. Past. 1893, VII, 693; durch Chem. Ztg. 1894, Rep. 10. 16) Wien. med. Wochenschr. 1893, No. 14. 17) Dtsch. med. Wochenschr. 1893, No. 51. 18) No. 52. 19) Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1893, II, No. 20; durch Ctrbl. Bact. Paras. 1894, XV, 55 20) Münch. Med. Wochenschr. 1894, No. 12 u. 13. 21) Diss. Jurjew 1894; Chem. Centralbl. 1894, II, 103. 22) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 363. 23) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect. 1894, XVIII, 65.

Bacteriologische Untersuchungen über die Lissaboner Epidemie von 1894; von C. Pestona und A. Bettencourt[1]).

L'épidémie cholérique de Lisbonne; von A. Chautemesse[2]).

Die *Typhusepidemie in Fünfkirchen, verursacht durch Infection der Wasserleitung;* von Loewy[3]).

Das *Trinkwasser der Rectava und der Typhus in Catania von 1887 bis 1892;* von E. Di Mattei[4]).

Eine *Typhusepidemie mit nachweisbarer Entstehungsursache und die Diagnose des Typhusbacillus mittels Formalin;* von E. Schild[5]).

Ueber die *Brauchbarkeit der von Schild angegebenen Formalinprobe zur Differentialdiagnose des Typhusbacillus;* von R. Abel[6]).

Ueber die *Untersuchung des Stralauer Rohrwassers auf Cholera- und Typhusbacterien;* von C. Günther[7]).

Ueber die *Untersuchung von Wasser auf Typhusbacillen;* von L. Grimbert[8]).

Sur la recherche du bacille d'Eberth dans les eaux; von Grimbert[9]).

Die *typhusähnlichen Bacterien des Strassburger Wasserleitungswassers;* von W. Beckmann[10]).

Ueber *Wurtz's Methode der Differencirung des Bac. typhi abd. vom Bac. Coli commune und ihre Anwendung für die Prüfung verdächtigen Trinkwassers;* von A. P. Mathews[11]).

Ueber die *Schwankungen des Bacterium coli commune in morphologischer und cultureller Beziehung;* von J. Ury[12])

L'eau de source et la fièvre typhoide à Paris; von A. Chautemesse[13]).

Bericht über die *Untersuchung des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom November 1891 bis März 1894;* von C. Günther und F. Tiemann[14]).

Ueber *Beseitigung des Eisengehaltes im Grundwasser mit Beziehung auf die Charlottenburger Wasserwerke;* von Wellmann[15]).

Beiträge zur Hydrographie des Bremischen Staatsgebiets. I. Die öffentlichen Pumpbrunnen der Stadt Bremen, vom chemischen und bacteriologischen Standpunct im Jahre 1893; von L. Janke[16]).

Die *Thalsperre bei Einsiedel zur Wasserversorgung der Stadt Chemnitz*[17]).

Das *ländliche Wasserversorgungswesen in Baden;* von Drach[18]).

Das *städtische Wasserwerk von Landshut;* von Ehrlich[19]).

Bacteriologische Untersuchungen des Grundleitungswassers der Stadt Basel; von K. v. Chomski[20]).

Chemische und bacteriologische Brunnenwasseruntersuchungen im Hospitalbezirk zu Dorpat; von A. Brasche[21]).

Bacteriologische Untersuchungen des Grundwassers in Dorpat nebst Studien über das Verhalten einiger Saprophyten im Wasser; von G. Tager[22]).

Das *Leitungswasser von Florenz;* von Georgio Roster[23]).

---

1) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 401. 2) Ebenda 464. 3) Ebenda XV, 236. 4) Arch. d. Hyg. 1894, 78—122. 5) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect. XVI, 368. 6) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 1041. 7) Arch. d. Hyg. 1894, XXI, 96. 8) Journ. de Pharm. et de Chim. XXX, 8; Chem. Centralbl. 1894, II, 243. 9) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 586. 10) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. XXXIII, 466; Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 862. 11) Technol. Quaterly 1893, Vol. VI, No. 3; Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 214. 12) Inaug.-Diss.; Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 579. 13) La semaine médicale 1894, 215; Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 703. 14) Arch. d. Hyg. 1894, XXI, 63. 15) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. XXXVII, 595. 16) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 112. 150. 17) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. XXXVII, 518. 18) Ebenda 529. 19) Ebenda 595. 20) Zeitschr. f. Hyg. Infect. 1894, XVII, 130—163. 21) Dissert. Dorpat, 1893. 22) Diss. Dorpat; durch Ctrbl. Bact. Paras. 1894, XVI, 702. 23) L'Orosi XVI, 361.

Die *Mikroorganismen des Wassers im zweiten Hospital von Portovenere*[1]).

Analyse des Wassers vom Zem-Zem-Brunnen in Mekka; von C. A. Mitchell[2]).

Die *Wasserversorgung amerikanischer Städte:* von A. v. Jhering[3]).

Die *Spring-Valley Wasserwerke der Stadt San Francisco in Californien*[4]).

Expériences sur le filtre Chamberland, Système Pasteur à nettoyeur mécanique O. André; von M. Lacour-Eymard[5]).

Vergleichende Werthprüfung der Filter von Chamberland-Pasteur und von Berkefeld; von Dachujewski[6]).

Versuche über die Leistungsfähigkeit der Freiherr von Kuhn'schen Asbestfilter; von Bogdan[7]).

Einige *Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit der Kieselguhrfilter;* von S. Jolin[8]).

Untersuchung der neuen Berkefeld'schen Hausfilter; von Dserschgowski[9]).

Untersuchungen über das Berkefeld-Filter; von A. Shurawski[10]).

Gegenwärtiger Stand der Sandfiltration für städtische Wasserversorgung; von Fischer[11]).

Grundzüge für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfilter zu Zeiten der Choleragefahr[12]).

Ueber die *Betriebsführung von Sandfiltern auf Grundlage der zur Zeit gültigen sanitätspolizeilichen Vorschriften;* von C. Piefke[13]).

Die *Bacteriologie im Dienste der Sandfiltration;* von A. Reinsch[14]).

Sandfilter von Edm. Delhotel & Ed. Moride, Paris. D.R.-P. 72269

Ueber *verschiedene Arten der Wasserfiltration;* von O. Bujwid[15]).

Antwort an M. Kirchner in Sachen der Prüfung von Wasserfiltern: von M. Gruber[16]).

Filtrirapparat von C. Sellenscheidt in Berlin. D. R.-P. 73740.

Filtrirvorrichtung von H. J. E. Jensen u. E. F. G. Busch, Hamburg. D. R.-P. 71817.

Wasserreiniger von Charles Flori, Boulogne. D. R.-P. 72285.

Ueber *Wasserreiniger;* von H. Reisert[17]).

Apparat zum Reinigen und Klären von Wasser; von A. Dervaux, Brüssel. D. R.-P. 72007; Zusatz zum Patent 48268.

Klär- und Reinigungsapparat von H. Peschges (Potsdam). D. R.-P. 72065.

Ein *neues Verfahren zur elektrischen Reinigung des Wassers* hat G. Oppermann[18]) ausgearbeitet.

Entfernung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser durch Elektrolyse. D. R.-P. 76858 für Gustav Oppermann in Ostorf.

---

1) Giorn. med. del R. Esercito e della R. Marina 1893; Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 31. 2) Chem. News 68, 303. 3) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. XXXVII, 677. 4) Ebenda 428. 5) Rev. d'hyg. 1893, 6; Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1894, XV, 621. 6) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 664. 7) De Militärarzt 1894, 4; Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1894, XV, 878. 8) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect. 1894, XVII, 517—534. 9) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. XVI, 664. 10) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 37. 11) Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1894, XXXVII, 721. 12) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 334. 13) Zeitsch. Hyg. u. Infect. XVI, 151. 14) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 881—896. 15) Mitth. v. XI. intern.-med. Congr. Rom; Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XVI, 114. 16) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XV, 165. 17) Chem. Ztg. 1894, 332. 18) Hyg. Rundsch. 1894, 865; Pharm. Centralh. 1894, 629; Apoth. Ztg 1894, 639.

Die *Methode der Reinigung des Wassers mittels Alaun nach Babes* hat D. E. Werner[1]) modificirt.

Ueber die *chemische Reinigung des Wassers mittels Alaun* hat Tschemolossow[2]) Versuche angestellt.

C. Paul[3]) empfiehlt einen Zusatz von 20 cg Alaun auf 1 Liter Wasser zur vollständigen *Sterilisirung* desselben innerhalb 24 Stunden; ein solches Wasser besitzt keinen schlechten Geschmack und wird gut vertragen. Erst nach 14 Tagen zeigen sich in einem solchen Wasser wieder Keime.

Apparat zum Reinigen des Trinkwassers; von Grellet[4]).

Wasser mittels Zinnoxyd zu reinigen. D. R.-P. 73078 für H. v. d. Linde und Ch. Hess in Crefeld.

Apparat zum Sterilisiren von Wasser; von V. und A. Babes. D. R.-P. 73604.

Verfahren und Gefässe zur Herstellung sterilisirten Wassers; D. R.-P. 73759 für J. Bassfreund (Hildesheim).

Apparat zum Sterilisiren von Wasser; von C. Göbel, Hamburg. D. R.-P. 72527.

Apparat zur gleichzeitigen Herstellung sterilisirten, heissen und abgekühlten Wassers; D. R.-P. 77268 für O. A. Schalling, in Firma J. C. C. Krohn Nachf. in Hamburg.

Sterilisirapparat für Wasser; D. R.-P. 78134 für H. Schüssler, Köpenick.

Apparat zum Sterilisiren von Wasser; D. R.-P. 78292 für N. Yagn, St. Petersburg.

Der *combinirte Wasserdestillir- und Sterilisir-Apparat von J. Nagel;* von Davids[5]).

Zur *Sterilisation des Wassers* empfiehlt L. Grimbert[6]) Erhitzen desselben in Flaschen mit Drahtbügelverschluss $^1/_2$ Stunde in kochendem Wasserbade.

Um *Wasser in grossen Mengen keimfrei zu machen*, empfiehlt M. Traube[7]) Zusatz von Chlorkalk bei Anwendung von 0,426 mg auf 100 cc Wasser waren die Mikroorganismen des Wassers nach zwei Stunden und vielleicht schon früher getödtet. Zur Entfernung des nicht verbrauchten Chlorkalks war ein Zusatz von 0,209 mg Natriumsulfid nothwendig.

Eine *einfache Methode zur Sterilisirung des Wassers;* von Fr. Watt[8]). Das Wasser wird mit Eisenperchlorid und wenig Kalkwasser oder Natriumcarbonat in Lösung versetzt.

Ueber die *Untersuchungsmethoden zur Feststellung der Selbstreinigung des Flusswassers;* von Th. Köhn[9]).

Ueber die *Selbstreinigung der Flüsse;* von Duclaux[10]).

Ueber den *Einfluss des Lichtes auf Bacterien und über die Selbstreinigung der Flüsse;* von H. Buchner[11]).

Ueber die *Betheiligung chlorophyllführender Pflanzen an der Selbstreinigung der Flüsse;* von Th. Bokorny[12]).

---

1) Wratsch 1894, 415; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 331. 2) Wratsch 1894, 89; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 285. 3) Revue de therap. med. chirurg.; durch Pharm. Centralh. 1894, 345. 4) Rev. internat. falsific. 1894, 36; Ztschr. Nahr. Hyg. Waarenk. 1894, 51. 5) Hyg. Rundsch. IV, 241. 6) Journ. de Pharm. et de Chim. XXX, 60; Chem. Centralbl. 1894, II, 441. 7) Ztschr. Hyg. Infect. XVI, 149. 8) Chem. News 1893, XIII; Ztschr. Nahr. Hyg. Waarenk. 1894, 65. 9) Deutsch. Viertelj. f. öffentl. Ges. XXV, Heft 4; Chem. Centralbl. 1894, I, 913. 10) Anal. Just. Pasteur VIII, 117 u. 178; Chem. Centralbl. 1894, I, 783 u. 1007. 11) Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XV, 515. 12) Arch. d. Hyg. 1894, XX, 181; Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 407; Chem. Ztg. 1894, 21, 34, 53 u. 70; Pharm. Centralh. 1894, 423; Apoth. Ztg. 1894, 77 u. 352.

Zur *Entkeimung des Flusswassers;* von J. Mayrhofer[1]).

Zur *Sterilisirung des Flusswassers* empfiehlt Kröhnke[2]) Kupferchlorür.

Zur *Frage der Flussverunreinigung*; von Ad. Kless[3]).

Die *natürliche Verminderung der gelösten organischen Substanz im Flusswasser*; von W. C. Young[4]).

Ueber den *Einfluss des Gewitterregens auf die Anzahl der Keime in abgeschlossenen Gewässern;* von Seemann[5]).

Zur *Abwasserfrage*; von C. Fränkel[6]).

Abwasserreinigung; von H. Schreib[7]).

Vergleich der Resultate einiger moderner Systeme der Abwässerbehandlung; von W. Naylor[8]).

Desinfection und Wiederbenutzbarmachen von Gebrauchswässern; D. R.-P. 75377 für Karl Salzberger in Burgsteinfurt.

Verbesserung in der Herstellung von Verbindungen, welche zur Behandlung von Abwässern Verwendung finden; E. P. 14081 für C. A. Burghardt in Manchester.

Apparat zum Reinigen und Klären von Abwässern. Durand u. Co., Paris. D. R.-P. 72052.

Apparat zum Desinficiren von Drain-, Canalisations- und Abwässerröhren u. s. w. J. A. Georg, Bretzenheim in Rheinhessen. D. R.-P. 72266.

Untersuchungen über die Verunreinigung der Donau durch die Abwässer der Stadt Wien; von A. Heider[9]).

Untersuchungen über die Verunreinigung des Rheines durch die Kölner Canalwässer, sowie die Selbstreinigung desselben; von Steuernagel[10]).

Ueber die *Veränderung, welche das Wasser der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall erleidet;* von H. Beckurts[11]).

Methoden zur Klärung städtischer Schleussenwässer [12]).

Wasser für die Gerberei; von W. Eitner[13]).

Die *Reinigung des Dampfkesselspeisewassers;* von R. Jones[14]).

Der *Entwurf eines preussischen Wassergesetzes*[15]).

Zur *Reinigung von kalkhaltigem Wasser* empfiehlt Geigenheimer[16]) Zusatz von Natronwasserglas.

Mineralwasser.

Schutz der natürlichen Mineralwässer gegenüber den künstlichen und gefälschten; Vortrag von L. Sipöcz[17]) auf dem hygienischen Congress zu Budapest (Sept. 1894).

Künstliche und natürliche Mineralwässer; von P. Siedler[18]).

---

1) Forschungsber. Lebensm., Hyg. u. for. Chem. I, 254. 2) Hyg. Rundsch. durch Pharm. Centralh. 1894, 339. 3) Inaug.-Diss. Berlin 1893, durch Centralbl. f. Bact. u. Parasitenk. 1894, XV, 51. 4) Journ. Soc. Chem. Ind. XVIII, 318; Chem. Centralbl. 1894, I, 1086. 5) Ber. d. pharm. Gesellsch. 1893, 214; durch Ctrbl. Bact. Paras. 1894, XV, 52. 6) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. VII, 2; Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 407. 7) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 233. 8) Journ. Soc. Chem. Ind. XIII, 318; Chem. Centralbl. 1894, I, 1086. 9) Oesterr. Sanitätswesen 1893, Beilage zu No. 37; durch Ctrbl. Bact. 1894, XV, 20. 10) Ges. Ing. 1893, 474; durch Ctrbl. Bact. Paras. 1894, XV, 49. 11) Arch. d. Pharm. 1894, 375. 12) Pharm. Centralh. 1894, 209. 13) Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 334. 14) Ebenda 75 u. 102. 15) Chem. Ztg. 1894, 178 u. Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, 189. 16) Chem. Ztg. 1894, Rep. 68. 17) Pharm. Ztg. 1894, 731; Pharm. Centralh. 1894, 648. 18) Apoth. Ztg. 1894, 881.

Die *Berechnung der Mineralwasseranalysen*; von E. Hintz[1]).

Zur *Haltbarkeit der Mineralwässer;* von E. Ludwig[2]). In Uebereinstimmung mit der Beobachtung, dass Mineralwässer, welche reich an organischen Substanzen sind, sich schlecht halten und sich verändern, macht der Verf. auf die Beobachtung aufmerksam, wonach Wässer, selbst bei ungünstiger Aufbewahrung, keine Veränderung in Zusammensetzung und Geschmack zeigen, wenn sie rein und arm an organischen Stoffen in reine Flaschen abgefüllt und mit reinen Korken gut verschlossen sind.

Ueber die *Anfänge der Fabrication von künstlichem Selterswasser;* von B. Seybold[3]).

Das Wasser, sowie namentlich der Sinter des *Neuenahrer Sprudels* enthalten nach Untersuchungen von E. Bombelon[4]) und von v. Oefele *Arsen.* — Nach R. Hefelmann[5]) enthält der Sinter des Neuenahrer Sprudels 0,37 °/₀ As_2O_3 und das Wasser im Liter 0,07 mg neben 0,5 mg P_2O_5.

Ueber eine *brom- und lithiumhaltige Bitterquelle in Windsheim;* von H. Stockmeier[6]).

Analyse des Marienbader Kreuzbrunnens; von Redtenbacher[7]) (1893).

Friedrichshaller Bitterwasser[8]). In Friedrichshall ist eine neue Bitterquelle erbohrt worden, deren Wasser sich durch grössere Wirksamkeit und besseren Geschmack vor der alten auszeichnen soll. Das Wasser, welches nach einer Analyse von Bernh. Fischer und Alex. Drory bezüglich der Bestandtheile im Einzelnen und noch mehr insgesammt fast die nämliche Zusammensetzung zeigt als die alte Quelle, enthält u. A. in 1000 Th. 5,9 Th. Na_2SO_4, 7,3 Th. NaCl, 5,9 Th. $MgSO_4$, 4,7 Th. $MgCl_2$. Die dermalige Neubohrung machte sich nöthig, weil die alte Quelle durch schnelleres Auslaugen der Sulfate eine allmähliche Zunahme der Chloride zeigte und Verbesserungen der Schöpfungsweise des Wassers wohl eine stärkere Concentration, aber keine Verbesserung der chemischen Zusammensetzung zu Wege brachten.

Untersuchung des Wassers der Adelheidsquelle zu Heilbrunn (Oberbayern); von J. Brandl[9]). In 1000 Th. Wasser sind 0,0304 Jodnatrium und 0,0580 Bromnatrium enthalten.

Neues Mineralwasser „Rudolfquelle" in Maffersdorf bei Reichenberg in Böhmen; von A. Gawalowski[10]).

Ueber die *Zusammensetzung der Rudolfsquelle von Zlatten in Steiermark*; von Ed. Donath[11]).

Eine *neue Jodquelle* ist in der Nähe von Seeg bei Füssen am Salzberge entdeckt worden. Nach der Untersuchung von Lipp[12]) gehört diese neue Quelle zu den jodreichsten Deutschlands; sie wird im Jodgehalt nur durch die Adelheidsquelle bei Heilbrunn in Oberbayern übertroffen.

Die *Mineralwässer in Cheltenham;* von T. E. Shorpe[13]).

Thermalwasser von Monte Irone; von R. Nasini u. F. Anderlini[14]).

---

1) Pharm. Ztg. 1894, 881. 2) Pharm. Post 1894, 181; Apoth. Ztg. 1894, 389. 3) Apoth. Ztg. 1894, 157. 4) Pharm. Ztg. 1894, 80; 5) Pharm. Centralh. 1894, 80. 6) Forschungsb. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894, I, 106; Pharm. Centralh. 1894, 423; Südd. Apoth. Ztg. 1894, 399. 7) Baln. Ztg. 1894, No. 1; Apoth. Ztg. 1894, 77. 8) Pharm. Ztg. 1894, 759. 9) Forschungsb. Lebensm., Hyg. u. forens. Ch. I, 175; Apoth. Ztg. 1894, 381. 10) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 290; Pharm. Centralh. 1894, 652. 11) Viertelj. Fortschr. Nahr. u. Genussm. 1894, 132. 12) Durch Südd. Apoth. Ztg. 1894, 584. 13) Chem. News LXX, 45; Chem. Centralbl. 1894, II, 447. 14) Gaz. chim. Ital. XXIV, 327; Chem. Centralbl. 1894, II, 72.

Analyse des Alexejew'schen schwefelhaltigen Wassers einer in der Nähe der Stadt Samara gelegenen Mineralquelle; von Nicolaus Saytzeff[1]).

Beiträge zur *Erforschung der Mineralwässer des Kaukasus* (chemische Untersuchung des Wassers aus 11 Mineralquellen im Eriwan'schen Gouvernement); von G. Struve[2]).

Das *Wasser der Katharinenquelle in Borshom;* Analysen von A. D. Tchirikow und Moldenhauer[3]).

Gebrauchsgegenstände.

Zur *Analyse der Kautschukwaaren;* von Carl Otto Weber[4]). Auf die wichtige Arbeit kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

Zur *Untersuchung von Kautschukgegenständen;* von C. A. Lobry de Bruyn[5]). Anknüpfend an die Veröffentlichungen von Henriques und C. O. Weber bringt der Verf. weitere Mittheilungen, wobei er die Differenzen erklärt, welche bei den verschiedenen Untersuchungen des Kautschuks und aus ihm dargestellter Gegenstände aufgetreten sind.

Zur *Untersuchung von Kautschukwaaren;* von D. Holde[6]). Verf. bespricht die durch die Arbeiten von Henriques und Weber erzielten Resultate.

F. G. Shattuck[7]) wünscht für den Staat Massachusetts den Erlass eines Gesetzes, welches den zulässigen *Maximalgehalt von Arsenik in Gebrauchsgegenständen* feststellt, und begründet diese Forderung mit der Mittheilung einiger eigener und fremder Beobachtungen über Arsenvergiftung durch Kleidungsstücke, Tapeten, ausgestopfte Vögel. Beachtenswerth erscheint, dass Putnam in 30 Proc. aller untersuchten Harne Arsen nachweisen konnte, was er auf die weite Verbreitung arsenhaltiger Gegenstände zurückführt.

Der Regierungsrath des Canton Zürich hat nachfolgende *Verfügung, betr. zinn-, zink- und bleihaltige Gegenstände* erlassen:

Zur Zubereitung und Aufbewahrung von Getränken dürfen keine aus Zink oder galvanisirtem Eisen verfertigten Gefässe verwendet werden. Zur Verpackung von Conditoreiwaaren, Thee, Chocolade, Kaffee, Kaffeesurrogaten, Käse, Schnupf- und Kautabak und ähnlichen Producten dürfen Metallfolien nicht verwendet werden, welche in 100 Gewichtstheilen mehr als 1 Gewichtstheil Blei enthalten. Zur Einhüllung und Verpackung von Lebensmitteln darf nur Papier verwendet werden, das vollkommen bleifrei ist. Die Verwendung von schlecht oder gar nicht verzinnten bleihaltigen Metallkapseln zum Verschluss von Flaschen für Weine und Mineralwassser ist untersagt.

Den gesetzlichen Bestimmungen gegenüber, nach welchen Ess-, Trink- und Kochgeschirre nicht mehr als 10 % Blei und, falls sie innen verzinnt sind, in diesem Zinnüberzuge nur 1 % Blei enthalten dürfen, bieten die *zinnernen Spielwaaren* Interesse.

---

1) Viertelj. Fortschr. Nahr. u. Genussm. 1894, 132.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 693. 3) Ebenda 295. 4) Chem. Ztg. 1894, 1003, 1040, 1064; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1894, 356. 5) Chem. Ztg. 1894, 1566, 1618. 6) Ebenda 1905. 7) Durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 864.

der die Kinder sich zum „Kochen“ bedienen und die mit sehr hohem Bleigehalt verkauft werden. P. Soltsien [1]) betont, dass derartiges bleihaltiges Geschirr, wenn es nunmal dem Handel frei überlassen bleiben soll, innen in allen Theilen möglichst glatt herzustellen sein wird und es müsste nach Benutzung desselben darauf geachtet werden, dass es auch innen wieder blank geputzt wird; — besser ist es jedenfalls, wenn an der strikten Ausführung der gesetzlichen Bestimmungen festgehalten wird und auch diese Spielwaaren wie Koch- und Essgeschirre nur mit einem Gehalte von 10 % Blei hergestellt werden.

Ueber die *Verbesserung der Glasur der Töpferwaaren;* von H. Stockmeier [2]).

Nach der vorschriftsmässigen Behandlung *irdener Geschirre behufs Untersuchung auf Blei* mit 4%iger Essigsäure, wären nach einem Bericht von K. Wacker [3]) (chem. u. bacter. Laborat. u. städt. Unters.-Amt Ulm) zu viel Geschirre zu beanstanden gewesen; diese offenbar viel zu weit gehende Bestimmung wurde deshalb nach Rücksprache mit der königl. württemberg. Centralstelle für Gewerbe und Handel in sofern eingeschränkt, als nur noch solche Geschirre beanstandet werden, welche 5 mg Blei in einem Liter Flüssigkeit, erhalten bei einstündiger Einwirkung von 4 % iger Essigsäure bei 60°, ergeben. Ungeachtet dieses milderen Verfahrens waren noch über 20 % der zur Untersuchung eingelieferten Geschirre zu beanstanden.

Corrodirende Bestandtheile für Nähnadeln in Emballagepapieren; von H. Stockmeier [4]).

Geheimmittel.

Ueber den *Begriff „Geheimmittel“*; von Justizrath Reuling [5]).

Die *Specialitäten und Geheimmittel des Jahres 1893.* Uebersichtliche Zusammenstellung [6]).

Die nachfolgenden *Geheimmittel* und *Specialitäten* sind nach den von Behörden im Jahre 1894 veröffentlichten Bekanntmachungen und nach den von Analytikern angestellten Untersuchungen aus Fachzeitschriften zusammengestellt:

Amylocarbol von P. Kocks in Oppenheim besteht aus 9 Th. 100%iger Carbolsäure, 150 Th. Sapo viridis, 160 Th. Amylalkohol und Wasser bis zu 1000 Th.

Antibenzinpyrin, von Richter zur Verhütung von Benzinbränden als Zusatz zum Benzin empfohlen, besteht nach R. Kissling [7]) aus 60—65 % Benzin von 0,700 spec. Gew., ferner 20—25 % eines Kohlenwasserstoffgemisches von 0,825—0,830 spec. Gew., also den Eigenschaften des mineralischen Colzaöles sich nähernd, und 10—12 % einer Magnesiaseife. Ein Gemisch aus Rüböl-

1) Pharm. Ztg. 1894, 865. 2) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I. 91 (s. auch Jahresber 1893). 3) Pharm. Centralh. 1894. 208. 4) Forschungsber. Lebensm., Hyg., for. Chem. 1894. I. 125 (s. auch Jahresber. 1893). 5) Pharm. Ztg. 1894. 241 u. 251. 6) ebenda 116. 7) Chem. Ztg. 1894. No. 19.

magnesiaseife, mineralischem Colzaöl und Benzin in den angegebenen Mengenverhältnissen liefert ein Product, welches sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Antibenzinpyrin sehr ähnlich verhält.

Antihydroticon und *Sommersprossencream* Lewinsohn's sind zwei Mittel gegen Fusschweiss bezw. Sommersprossen. Das erstere besteht aus 50 % Eisenchloridlösung, 30 % Glycerin, Alkohol und indifferenten Oelen; das letztere ist eine parfümirte Lanolinsalbe, die 10,8 % weisses Quecksilberpräcipitat und daneben noch basisch salpetersaures Wismuth enthält. Da die Anwendung dieser Mittel in den Händen von Laien gefährlich erscheint, so wird vor dem Ankauf derselben gewarnt.

Aromatin s. im Abschnitt „Bier".

Black Pepsin s. im Abschnitt „Butter".

Blutreinigungstabletten von F. Grossmann in Düsseldorf sollen Cort. Frangulae, Fol. Sennae und Herba Tanaceti enthalten. Desselben Künstlers Radikal-Wurmpulver und Radikal-Wurmtabletten sollen lediglich aus gepulverter Herba Tanaceti bestehen.

Butterfarbe von L. Ziffer in Berlin s. im Abschnitt „Butter".

Ein *chinesisches Choleramittel*, von einem chinesischen Kaufmann Namens Ho-Amei an das Reichsamt des Innern eingesendet, hat sich nach den Untersuchungen von Harnack und Brieger als ein sehr gefährliches Präparat herausgestellt. Es besteht aus einem fein gepulverten Gemenge vegetabilischer Drogen, insbesondere Rhabarber, enthält aber ausserdem eine erhebliche Menge Arsenik und Quecksilber, wenn auch in schwerlöslichen Verbindungen, nämlich als Schwefelquecksilber und Schwefelarsen. (Aerztl. Corresp.-Blatt für Sachsen.)

Cognacextract von Fr. W. Härtig in Niederlössnitz-Dresden ist nach den Untersuchungen von E. Polenske[1]) eine bräunlich-rothe, alkoholische, sauer reagirende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9655, welche in 1 l 47 Vol.-Proc. Alkohol mit geringem Fuselölgehalt und 3,62 freie Ameisensäure, 0,56 Essigsäure, 0,35 Buttersäure, 0,3 höhere Fettsäuren, ferner 0,4 Ameisensäure-Aethylester, 3,0 Essigsäure-Ae., 0,3 Buttersäure-Ae., 1,3 Kapryl- und Kaprinsäure-Ae., sowie 72,0 Rückstand, darin 61,7 Invertzucker, 0,27 Weinsteinsäure, 0,46 Kali, 0,1 Natron, 0,115 Phosphorsäure und Spuren Borsäure enthält. Der Zucker, die Weinsteinsäure und das Vorhandensein der Borsäure sprechen dafür, dass zur Bereitung der Essenz wahrscheinlich ein Süsswein oder ein Rosinenauszug verwendet worden ist. — *Nordhäuser Kornbasis* von Dr. A. Kurz in Wernigerode besteht nach Polenske[1]) aus einer bräunlichgelben, neutral reagirenden alkoholischen Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9466, welche in 1 l 346,0 Alkohol, 21,0 Fuselöl, 0,08 Ameisensäureäthyläther, 0,85 Essigsäureäthyläther, 0,11 Buttersäureäthyläther und 0,76 Extract (Zuckercouleur), sowie ausserdem Nelkenöl enthält. — *Höchstconcentrirte Cognacessenz fine Champagne* von A. F. Kölling in Zerbst ist nach Polenske[1]) eine röthlichbraune, stark sauer reagirende alkoholische Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,857, welche in 1 l 1,94 höhere Fettsäureäthylester, 4,3 Ameisensäure-Ae., 4,65 Essigsäure-Ae., 0,48 Buttersäure-Aethylester, 0,12 Vanillin, 650,8 Alkohol, 1,9 Fuselöl, 1,73 freie Ameisensäure, 0,31 Essigsäure, 0,02 Buttersäure, 0,3 höhere Fettsäuren, ausserdem 0,61 Zucker und 1,57 einer braunen harzartigen Substanz enthält.

Diphtheriekräutersaft von Strehler & Co. in München, soll durch Zerstossen der Blattrosen von Sempervivum tectorum mit Wasser und nachheriges Zumischen von chlorsaurem Kali und Honig zu dem ausgepressten Safte hergestellt werden. — Weitere Mittheilungen über Strehler's Special-Kräutersaft oder Succus specificus recentium herbarum Strehler contra affectiones catarrhales, crouposas atque diphthericas, siehe Pharm. Centralh. 1894, 679 und Pharm. Ztg. 1894, 743.

Das *Diphtheritismittel* von Tewaag aus Heigensulbach ist eine angebliche Mischung von Wasser, Glycerin und Eisentinctur; das *Diphtheritismittel*

1) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt 9. Bd. Heft 1.

von H. Bringmann in Forst ist eine Auflösung von 2,5 g Alaun in 500 g Wasser, mit etwas Löffelkrautspiritus versetzt.

Eau de Quinine von Pinaud soll nachstehende Zusammensetzung besitzen: Tinctura Ratanhiae 2, Tinctura Cantharidum 1, Spiritus 50, Spiritus Lavandulae 5, Glycerinum 7,5, Chininum sulfuricum 1.

Eau sublime des feuilles, Haarfärbemittel von Apotheker Cheynot in Paris, angeblich als unschädlich garantirt, ist nach Pharm. Centralhalle eine 1,5%ige wässerige Lösung von Bleizucker mit Glycerin und Schwefel.

Elixir Godineau, das neuerdings als Mittel gegen Blutarmuth angepriesen wird, hat sich bei der Analyse als ein mit etwa 2% Fleischextract versetzter Zuckersirup erwiesen.

Flechtenpomade von Rich. Lenz (Dr. Bulwer's *Flechtentod*) setzt sich nach Süss[1]) zusammen aus Oel, Wachs, rothem Schwefelquecksilber neben Spuren von Eisen und etwas zugefügtem Parfüm.

Ein „galv.-elektro-magnetisch wirkender *Frottirheilapparat*" von H. T. Biermanns in Frankfurt besteht aus einer sogen. Voltaschen Kette, welche mit einer gewöhnlichen Bürste verbunden ist. Die Kette soll eine regulirbare Stromstärke von 300 Milli-Ampères besitzen, während in Wirklichkeit bei sachverständiger Handhabung mit derselben nur ein Strom von 1 Milli-Ampère zu erzielen ist. Preis 20 Mk. (Karlsruher Ortsgesundheitsrath.)

Neu verbesserte *Gesundheitsketten* von E. Kosdenat in Stettin gleichen vollständig den Talisman- und Winter'schen Ketten. Preis 6 Mark für das Stück.

Das Dr. Schmidt'sche *Gehöröl* ist eine Mischung aus Cajeputöl, Kampheröl und Mandelöl; ein Gläschen mit 15 g kostet 4 Mark, wirklicher Werth 20 bis 30 Pf. (Ortsgesundheitsrath in Karlsruhe.)

Hair-Lotion von Robert & Co. in Paris, ist ein bleihaltiges Haarfärbemittel, ebenso das *Ristoratore dei capelli* von Gebr. Rizzi in Florenz.

Unter dem Namen „*Kapatine*" soll in Amerika gefärbtes Acetanilid in den Handel gebracht werden.

Keuchhustensirup von L. de Almeida ist Sirup. Bals. tolutan., dem auf 150,0 g etwa 0,25 g Kreosot und 0,2 g Sulfonal zugesetzt sind.

Kryostax heisst nach Helbig[2]) eine Mischung von krystallisirter Carbolsäure, Kampher, Zaponlack und Terpentinöl. Dieses Gemenge bildet eine gallertartige, wasserhelle Masse, von schwach gelber Farbe und ist auffälligerweise um so flüssiger je kälter es ist, während es bei Zimmertemperatur gerinnt. Beim Stehen an der Luft aber zerfliesst die Masse und verliert dabei die Eigenschaft, beim Erwärmen zu gerinnen. Wenn man sich von diesem Gemisch eine praktische Verwendbarkeit für selbstthätige Heiz- und Weckvorrichtungen verspricht, so dürfte dabei doch das Verlieren seiner charakteristischen Eigenschaft bei der Berührung mit Luft ein unüberwindlicher Stein des Anstosses sein.

Lockwitzer Balsam ist ein Gemisch aus 20% venetianischen Terpentins, 20% Wachs und 50% Fett oder fetten Oeles mit ätherischen Oelen vermengt.

Marienbader Entfettungs- und Reductionspillen. Umgerechnet auf 100 Pillen wurden von C. Bischoff[3]) folgende Mengen der einzelnen Bestandtheile in quantitativer Analyse festgestellt: Calciumcarbonat 0,884, Magnesiumhydrocarbonat 0,442, Lithiumcarbonat 0,1218, Kaliumsulfat, wasserfrei 0,473, Natriumsulfat, wasserfrei 0,532, Chlornatrium 0,1627, Natriumbicarbonat 0,652, Rad. Liquirit. pulv. 4,691, Rad. Althaeae pulv. 4,691, Extract. Casc. Sagr. sicc. 3,00.

Die von Schmidt in Brötzingen angepriesene Seife *Matrimonio secreto* (Stück 5 Mark) ist ein Stück gewöhnliche Seife im Werthe von 20 Pf.

Das *Mittel* von Behnke in Hamburg *gegen Obstipation (Verstopfung)*

---

1) Pharm. Centralh. 1894. 752. 2) ebenda 154. 3) Pharm. Ztg. 1895. 381.

und Flatulenz ist eine Ricinusölemulsion mit suspendirter Magnesia unter Beigabe von Crotonöl.

Das *Mittel* von Buchhalter Molfenter in Ulm zur gründlichen *Entfernung von Balggeschwülsten, Warzen und sonstigen Hautauswüchsen* ist weiter nichts als rohe Salzsäure. Preis 6 Mk. (Ortsgesundheitsrath in Karlsruhe.)

Odontodol soll aus 1 Th. Cocaïnhydrochlorid, 1 Th. Kirschlorbeeröl, 10 Th. Arnicatinctur und 20 Th. Ammonacetatlösung bestehen.

Odol. Nach Lingner soll Odol weder Salol noch Kümmelöl enthalten; A. Schneider[1]) hält dem gegenüber seine Angaben über Odol aufrecht.

Das *Odol* enthält nach H. van Heurck[2]) 4—5 % eines ölartigen, neutral reagirenden Körpers, Saccharin, Pfefferminz- und Fenchelöl, während Carvol und Salol darin nicht vorkommen.

Nach Heinrich Zikes[3]) soll die Zusammensetzung des *Odols* wie folgt sein: 3,5 g Salol, 90,0 g Alkohol 95%ig, 4,0 g Wasser, 0,2 g Saccharin; und als Parfüm dazu: 60 Tropfen Ol. Menth. pip., 6 Tropfen Ol. Anisi, 6 Tropfen Ol. Foeniculi, 2 Tropfen Ol. Caryophyllor., 1 Tropfen Ol. Cinnamomi.

Die *giftfreien Pflanzensäfte* von M. Glünicke in Berlin, von denen der eine mit „Innerlich", der andere „zu Darmeingiessungen", der dritte mit „Aeusserlich" bezeichnet ist, zeigen nach ihrem chemischen Befund und ihrer äusseren Beschaffenheit fast den gleichen Charakter und unterscheiden sich nur durch ein schwaches Aroma. Sie stellen eine Abkochung verschiedener gerbstoffreicher Pflanzenstoffe (darunter Eichenrinde) dar. (Preis 14 Mk.)

Patent-Wellenöl Richter's zum Glätten der Wogen ist nach H. Warnecke rohe mit 10 % Amylalkohol versetzte Oelsäure.

Polysulfin, das in der Wäscherei an Stelle der Seife Verwendung findet, soll nach A. Dankelmann Natriumpentasulfid sein. Nach einer Untersuchung von A. Rau[4]) zeigt das Polysulfin stark alkalische Reaction, entwickelt mit Säuren Kohlensäure, sowie etwas schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel, giebt aber keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Der Schwefel ist nicht chemisch gebunden, sondern scheidet sich beim Lösen des Salzes in Wasser ab. Rau fand: Wasser 33,15, Schwefel (nicht gebunden) 0,73, Natriumthiosulfat 1,27, Natriumchlorid 5,12, Natriumcarbonat 59,72 %. Das Polysulfin ist daher eine unreine Soda und enthält namentlich kein Natriumsulfid.

Raphael-Quinquina von Lanique in Metz ist ein Wein, der so geringe Mengen Chinin aufweist, dass er den Namen Chinawein nicht verdient.

Safe Cure Medicines Warner's sollen nach neueren Angaben wie folgt zusammengesetzt sein: 1. Safe Cure (für Nieren, Blasen- und Leberleiden) wird dargestellt, indem man 20,0 virgin. Wolfsfusskraut (Lycopus virginicus) und 15,0 Edelleberkraut (Hepatica triloba) mit 1000,0 Wasser acht Tage lang digerirt, dann colirt, bis auf 375,0 eindampft und 0,5 Gaultheriaextract, 2,5 Salpeter, 80,0 Weingeist und 40,0 Glycerin hinzugiebt. 2. Safe Diabetes Cure. 40,0 virgin. Wolfsfusskraut digerirt man mit 1000,0 Wasser, colirt, dampft auf 375,0 ein, giebt 0,5 Gaultheriaextract, 80,0 Weingeist und 40,0 Glycerin hinzu und filtrirt. 3. Safe Nervine. Aus 5,0 Guarana, 3,0 Löwenzahn, je 1,0 Süssholz, Pomeranzenschale, Enzian und je 0,5 Cardamomen und Zimmt wird mit 250,0 verdünntem Weingeist eine Tinctur hergestellt und dieser 6,0 Bromkalium und 30,0 Zucker hinzugefügt. 4. Safe Pills. Je eine, mit Zucker überzogene Pille enthält 0,003 Podophyllin, 0,03 Aloë, 0,03 medic. Seife und 0,6 Süssholzextract und Pulver. 25 Pillen in jedem Glase.

Sanct Jacobsöl enthält nach einer neueren Analyse von W. Murrell im Brit. Med. Journ. 82,4 Terpentinöl und Kampher im Gemenge, 10 Aether, 5 Alkohol, 2 Carbolsäure, 0,4 Capsicumbestandtheile und 0,013 % Aconit-

---

1) Pharm. Centralh. 1894, 29 (s. auch Jahresber. 1893). 2) Journ. de Pharm. d'Anvers; Apoth. Ztg. 1895. 256. 3) Pharm. Post 1894. No. 48. 4) Seifenfabrikant 1894. 626.

bestandtheile nebst wenig Origanumöl. Ueber den Bestandtheil, welcher dem Präparat seine rothe Farbe ertheilt, enthält die Analyse keine Angaben. Wahrscheinlich ist es Santelholz. Von diesem Mittel existiren nunmehr insgesammt sechs verschiedene Analysen, welche sämmtlich stark von einander abweichen. Nur in der Angabe, dass Terpentinöl und Kampher die Hauptbestandtheile seien, stimmen dieselben überein.

Solution antidiabétique von Dr. Moreau in Lyon ist eine mit Cochenille rosa gefärbte Lösung von Natriumbicarbonat ($2^1/_2$ %) und Glycerin (10 %) in Wasser.

Das *Schweissreductionsmittel* von Hoffmann in Coblenz, das nach Angabe des Verfertigers aus Thonerdeverbindungen und Fruchtsäuren in bestimmten Procentsätzen zusammengesetzt sein soll, besteht nach der Untersuchung der Chemischen Centralstelle in Dresden aus etwa 95 % Weinsäure, 2 % Borsäure, $^1/_2$ % Essigsäure und $2^1/_2$ % schwefelsaurem Kalk; Thonerdeverbindungen konnten aber nicht nachgewiesen werden [1]).

Waschpulver zur Beseitigung der Härte des Wassers, in England vertrieben, wovon ein kleiner Theelöffel voll 10 l Wasser weich machen soll, nachdem der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, ist ein Gemisch aus gleichen Theilen wasserfreier Soda und gelöschtem Kalk. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich nach Pharm. Centralh. (1894. 131) hierdurch das Wasser kalkfrei machen, bei Anwendung von Wärme jedoch nicht.

Universal-Antikesselsteinmittel von Hertel und Guhl in Bern besteht nach Untersuchung der chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe aus einem braun gefärbten, unreinen, stark ranzigen Talg, dem Gyps beigemischt ist. Bekanntlich werden Fette und Oele wegen ihrer grossen Schädlichkeit für die Kessel, sorgfältig vom Kesselwasser fern gehalten; es erhellt daraus, dass das oben genannte Mittel nicht nur nichts nützt, sondern direct schädlich auf den Kessel einwirken kann.

Das *Universalmagensalz* von Gebrüder Wetter in Hamburg, ein Hausmittel, welches „binnen Kurzem alle Magenstörungen beseitigt", ist nichts weiter als Natriumbicarbonat von nicht besonderer Reinheit. 100 g dieses Magensalzes kosten 60 Pf.!

Als „untrügliches *Mittel gegen die Wassersucht*" versendet Hans Weber in Stettin gegen Entrichtung von 40 Mark 44 abgetheilte Pulver im Gewicht von je 2 g, von denen täglich drei oder mehr genommen werden sollen; ausserdem wird reichlicher Genuss von Wachholderbeeren und Petersilienthee, sowie täglicher Gebrauch von Karlsbader Salz zur Herbeiführung reichlicher Stuhlentleerungen empfohlen. Das Pulver ist nach einer Untersuchung von H. Weller [2]) in Darmstadt nichts weiter als Tabaks- resp. Cigarrenasche!

1) Pharm. Ztg. 1894. 559. 2) Pharm. Ztg. 1894. 319.

V. Toxikologische Chemie.

Ueber *Diffusion von Giften der Leiche* haben Fr. Strassmann und Alfr. Kirstein[1]) Versuche angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten: Verschiedene Substanzen, u. a. Arsenik, wandern an der Leiche vom Magen aus in die benachbarten Organe ein. Das Vordringen erfolgt continuirlich, nie sprungweise. — In Folge dieses Vorganges können solche Substanzen schon nach einigen Tagen, Arsen sicher nach zwölf Tagen (wahrscheinlich schon früher) in dem sogenannten zweiten Magen gefunden werden, obwohl eine Vergiftung bezw. Giftresorption während des Lebens nicht bestanden hat. — Giftgehalt der linken bei Freibleiben der rechten Niere spricht für Einführung des Giftes in den Magen der Leiche; Giftgehalt bei den Nieren innerhalb der ersten Wochen für Giftaufnahme im Leben. Auch bei Giftzufuhr in der Agone — ohne Resorption — kann das Arsen in beiden Nieren gefunden werden. Jedenfalls ist in allen Fällen, in welchen die Behauptung auftritt, das Gift wäre erst nachträglich in die Leiche gekommen, eine gesonderte Untersuchung beider Nieren vorzunehmen. Das Ergebniss derselben kann durch eine gesonderte Untersuchung von linker und rechter Lunge, linken und rechten Leberabschnitten unterstützt werden. — In das Gehirn dringt Arsen vom Magen aus innerhalb der ersten 4 Wochen nicht; von der Rachenhöhle aus scheint es in kürzerer Zeit einzudringen. Die practischen Consequenzen hieraus ergeben sich von selbst. Soll das Gift an der Leiche — oder in der Agone — an anderen Stellen, als den Magen, eingeführt worden sein, so sind die der betreffenden Stelle benachbarten und die entfernteren Organe gesondert zu untersuchen.

Ueber die *Untersuchung der Augenflüssigkeiten zu gerichtlich-medizinischen Zwecken bei Vergiftungen;* von G. Siringo-Corvaia[2]). Verf. theilt die Ergebnisse seiner Untersuchungen an

1) Virch. Arch. 136, Heft 1. 2) Arch. di Oftal. Vol. I. fasc. 6 durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894. 396.

Kaninchen mit, denen er verschiedene Alkaloïde (Atropin, Physostigmin, Morphin und Strychnin) in die Bauchhöhle spritzte, worauf er diese Körper in den Augenflüssigkeiten nachzuweisen versuchte. Diese und der Glaskörper enthielten diese Gifte stets, und zwar wurde die Anwesenheit des Atropins und Physostigmins stets physiologisch, diejenige des Morphins und Strychnins aber chemisch dargethan. In Folge dieser Ergebnisse giebt Verf. den Rath, im Falle von Vergiftungen auch die Augenflüssigkeit und den Corpus vitreum der gerichtlichen Untersuchung zu unterziehen.

Beiträge zum *Nachweis von Phosphor in Vergiftungsfällen* lieferten J. v. d. Hagen und P. Woltering [1]). Es bestand der Verdacht auf Phosphorvergiftung, ohne dass jedoch die medicinische und chemische Untersuchung sichere Beweise lieferte; es konnte nur festgestellt werden, dass der Darminhalt phosphorartige Gase ausstiess. Der Nachweis geschah in der Art, dass der Darminhalt im Kohlensäurestrom destillirt wurde. Ob der Phosphor aber als solcher in den Darm eingeführt war oder irgend welchen Fäulnissprocessen die Anwesenheit des Phosphors in den Darmgasen zuzuschreiben war, wagen die Verfasser nicht zu entscheiden.

H. W. Bettink und F. C. E. v. Embden [2]) erhielten Leichentheile eines schon seit 8 Tagen verstorbenen Mannes zur *Untersuchung auf Phosphor*. Direct konnte auch hier kein Phosphor aufgefunden werden, doch wurden in allen Destillaten Spuren von unterphosphoriger Säure oder Phosphorwasserstoff aufgefunden. Es lag der Verdacht vor, dass die betreffende Person durch längere Zeit eingegebene kleine Dosen allmählich vergiftet worden war, jedoch hat der Verstorbene auch Hypophosphite als Medicin gebraucht, worauf vielleicht die obigen Befunde zurückzuführen waren. Da Hypophosphite der Regel arsenfrei sind, dagegen der gewöhnliche Phosphor immer Arsen enthält, fahndeten die Verfasser auf dieses und wiesen in der That dasselbe in der stark verfetteten Leber nach. Schliesslich wurde auch durch Ausschütteln des Blutes mit Chloroform und Oxydiren des Rückstandes mit conc. Salpetersäure ein Product erhalten, welches deutlich Phosphorsäurereaction gab.

Gabr. Corin und George Ansiaux [3]) suchten die für die gerichtliche Arzneiwissenschaft wichtige Frage, ob das Blut nach *Phosphor-Vergiftung* ungerinnbar sei, unter Berücksichtigung der umfangreichen Literatur durch neue Versuche zu entscheiden. Bei acuter Vergiftung von Thieren war das Flüssigbleiben des Blutes nicht wahrzunehmen; diese Erscheinung kam vielmehr nur bei subacuter, wo erst nach 4 bis 5 Tagen der Tod erfolgte, zur Beobachtung. Weitere Versuche an Thieren ergaben, dass die Gerinnungshemmung von der Wirkung des Phosphors auf die

---

1) durch Chem. Centralbl. 1893, 1103. 2) ebenda 1104.
3) Viertelj. f. ger. Med. 1894. Bd. VII.

Leber und den Darm abhängt und durch die Abwesenheit des Fibrinogens im Plasma bedingt wird. Insofern wirkt der Phosphor gleich der Pfortader-Unterbindung. Ferner fand sich im Blute subacut vergifteter Thiere weder Fibrinferment, noch dessen Vorstufe, das Prothrombin; auch gerann das Blutkörperchen-Fibrinogen nach Zusatz von Fibrinferment und Kalksalzen nicht. Dagegen wird das Flüssigbleiben des Pepton- und Erstickungsblutes von Cytoglobin oder einem gleichartigen Stoffe verursacht.

Toxikologischer Nachweis und Bestimmung des Arsens; von Ernest Barillot [1]). Verf. beschreibt die bereits 1889 von E. Polenske angegebene Methode.

B. Dyer [2]) macht auf ein eigenthümliches *Verhalten des Zinks bei der Marsh'schen Arsenprobe* aufmerksam. Während bei Anwendung von granulirtem Zink die Bildung von Arsenwasserstoff zu beobachten war, konnte, als in demselben Apparat mit Stangenzink der Versuch wiederholt wurde, Arsen auf diese Weise nicht mehr nachgewiesen werden, und selbst als mehrere Milligramm arsenige Säure zugesetzt worden waren, entstand nur ein undeutlicher Spiegel. Verf. glaubt, dass die physikalische Beschaffenheit des Stangenzinks ein Ausfällen des Arsens veranlasse. (Das kann, wie J. Mayrhofer bemerkt, nicht der einzige Grund sein, denn neben Zink und Salzsäure entsteht bei Gegenwart von metallischem Arsen immer Arsenwasserstoff.)

J. B. Nagelvoort [3]) weist auf die Vortheile hin, welche die *Gutzeit-Klein'sche Methode zum Arsennachweis*, d. i. eine Combination der Marsh'schen und der Gutzeit'schen Methode, mit sich bringt. Sie besteht darin, dass der Arsenwasserstoffstrom nicht in oder auf Silbernitrat in Lösung, sondern über luftfeuchtes, feingepulvertes Silbernitrat zwischen Glaswolle in einem U-Rohre geleitet wird, so dass die durch Leuchtgas und Papier bedingten Fehlerquellen ausgeschlossen und jeder Verlust an Arsenwasserstoff vermieden wird. Vorher wird das entwickelte Gas nach Klein über Aetzkali und Chlorcalcium geleitet. Die geringste gelbe Arsenreaction soll zwischen der schneeweissen Glaswolle sehr scharf erkennbar sein und um dem Einfluss des Lichtes zu begegnen, soll man während der Operation den betr. Theil des Apparates mit einem schwarzen Tuche bedecken. Der Apparat darf keine Kautschuktheile enthalten, um die aus dem Schwefelgehalt des schwarzen und dem Antimongehalt des rothen Kautschuks resultirenden Fehlerquellen auszuschliessen. Es dürfen daher nur Korkstopfen Anwendung finden.

Zur Frage der *Löslichkeit des Arseniks* machte C. L. W. Cocx [4]) interessante Beobachtungen gelegentlich der gerichtlichchemischen Untersuchung einer Arsenvergiftung. Nach dem Genuss von Thee waren zwei Personen, eine Wittwe und deren

1) Bull. Soc. chim. 1894. III. 955. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. 25. 3) Bullet. of Pharm. 1894. No. 4. 4) Nederlands Tijdschrift von Pharm. u. s. w. 1894. November.

Bruder, unter den Anzeichen einer Arsenvergiftung erkrankt. Die Untersuchung des in dem Theetopf vorhandenen Theeaufgusses nach dem bekannten Verfahren ergab alsbald die Anwesenheit von Arsen (7,4 g in 800 cc, mithin eine 0,925 %ige Lösung von arseniger Säure). Dieses überraschende Ergebniss wurde durch das Geständniss des Angeklagten, des Sohnes der Wittwe, aufgeklärt. Letztere hatte die Gewohnheit gehabt, zu dem am Nachmittag übrig gebliebenen Thee neue Blätter hinzuzufügen und den Thee alsdann über Nacht warm stehen zu lassen. Der Sohn, mit dieser Gewohnheit bekannt, hatte gegen Abend Rattengift in den Theetopf gebracht. Die Vergifteten hatten am anderen Morgen von diesem Aufguss getrunken. Um weiter nachzuweisen, dass unter solchen Umständen so viel Arsenik in Lösung gehen kann, wurde ein Theeinfusum mit überschüssigem Arsenik acht Stunden hindurch in einem Glaskolben auf dem Wasserbade belassen. Die darauf erfolgte Bestimmung des in Lösung gegangenen Arseniks ergab eine 0,93 %ige Lösung. Dass unter anderen Umständen die arsenige Säure nur schwer in Lösung geht, wurde bei demselben gerichtlichen Falle bestätigt. Der Sohn der Wittwe hatte nach Ausübung seines Verbrechens sich selbst das Leben nehmen wollen und zu dem Ende in einem Restaurant Rattengift in sein Bier gebracht und von dem Bier getrunken. Die Folge war indessen lediglich ein leichtes Unwohlsein gewesen. Wie ein Versuch zeigte, ist es thatsächlich möglich, Arsenik in ein Glas Bier zu geben, ohne dass das Bier etwas davon aufnimmt. Es wurde gepulverter Arsenik in ein Glas Bier gestreut und das Glas 10 Minuten lang ohne Umrühren stehen gelassen. Alsdann wurden zwei Drittel des Bieres abgegossen und auf Arsen untersucht. Es fand sich keine Spur von Arsen (? B.). Wohl blieben in dem Bierschaum sehr geringe Mengen Arsenik haften, die sich beim Vergehen des Schaumes an dem Glase festsetzten. Es ist wahrscheinlich, dass der Angeklagte davon etwas bekommen und sich dadurch das Unwohlsein zugezogen hat. Uebrigens genasen beide Vergifteten, was wohl auf den Umstand zurückzuführen ist, dass der vergiftete Thee in nüchternem Zustande genossen war, und dass der Magen durch anhaltendes heftiges Erbrechen alles wieder von sich gegeben hatte.

Ueber die *Grenzen der forensischen Verwerthbarkeit des chemischen Arsennachweises bei Exhumirungen;* von P. Dietrich[1]). Bei Exhumirungen empfiehlt Verfasser nebst den Leichenresten auch Friedhofserde, Sargstücke, Leichenkleider, künstliche Blumen, Bilder und ähnliche Gegenstände, welche den Leichen in den Sarg beigegeben zu werden pflegen, zur Untersuchung heranzuziehen, da diese Gegenstände häufig arsenhaltig sind und daher Arsengehalt auf die Leiche übertragen können. Es ist in solchen Fällen das Hauptaugenmerk darauf zu richten, in welcher Verfassung sich die Leiche befindet. Ein schwachsinniger Knecht starb plötz-

---

1) Viertelj. f. ger. Med. 1894. VIII.

lich ohne vorhergegangene Krankheit; da gerüchtweise verlautete, dass ein Giftmord vorliege, wurde die Leiche 4 Tage später secirt und auf Gift untersucht. In dem spärlichen Mageninhalte wurden deutliche Spuren von Arsen nachgewiesen, mehr in Stücken des Magens, im Darm, in der Leber, Milz, in den Nieren und im Blaseninhalte. In Folge dieses Befundes stellten zwei Gerichtsärzte Arsenvergiftung fest. Dieses Gutachten gab Veranlassung zur Exhumirung von vier anderen Leichen, Angehörigen der Familie des verstorbenen Knechtes, welche im Laufe von $1^1/_2$ Jahren ebenfalls plötzlich gestorben waren. Das Untersuchungsresultat war: Kranz, Sargstücke von 3 Leichen, Graberde und Friedhofserde arsenfrei. Dagegen wurde Arsen nachgewiesen in den Eingeweiden und Hosenstücken der Leiche a, in den Eingeweiden und Kleiderresten, sowie in den Sargstücken der Leiche b, in den Ueberresten der Leiche c und in den Kleiderresten und Eingeweiden der Leiche d. In dem Gutachten wird gesagt, dass Arsenik den Verstorbenen vor dem Tode beigebracht, nicht aber aus der Umgebung in die Leichentheile gelangt sei. Die grössere Menge Arsenik sei durch Erbrechen und Abführen aus dem Körper gelangt, daher der Befund geringer Mengen. Sehr wahrscheinlich seien alle vier Personen an Arsenvergiftung gestorben. Ein eingeholtes Facultätsgutachten hält den Tod des erstgenannten Knechtes ebenfalls für eine Folge von Arsenvergiftung, da die Leiche einen acuten Magen- und Darmkatarrh zeige. Bezüglich der anderen Leichen liess das Gutachten die Todesursache fraglich. Es wurde hierauf fussend von den Geschworenen ein Todesurtheil gefällt wegen Ermordung des Knechtes. Kurze Zeit darauf kam zu Tage, dass der letztere häufig Arsenik eingenommen habe, um sein Aussehen zu verbessern. Es wurde darauf ein Gutachten von der Facultät gefordert, ob bei Arsenikessern Veränderungen im Organismus vorkommen, ob solche an der Leiche zu finden wären und ob aus dem Sectionsbefunde geschlossen werden könne, dass der Knecht durch längere Zeit Arsenik nicht genossen habe. Die Facultät verneinte die erste Frage, dagegen fänden sich an der Leiche Veränderungen, die auf eine acute Arsenvergiftung schliessen liessen. Dabei müsse betont werden, dass auch ein Arsenikesser durch eine ungewöhnlich grosse Dosis vergiftet werden könne. In Folge dieses Gutachtens wurde der Angeklagte bei der zweiten Schwurgerichtsverhandlung freigesprochen.

Beiträge zur analytischen und chemisch-toxikologischen Erforschung des Hydroxylamins veröffentlichte A. Pasquali[1]).

A. *Reactionen.* Eine für Hydroxylamin charakteristische Farbenreaction hat Angeli angegeben. Setzt man der Lösung der freien Base oder eines ihrer Salze einige Tropfen einer Nitroprussidnatriumlösung und darauf Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction zu und erwärmt alsdann, so tritt eine fuchsinrothe Färbung auf. Hydrazin zeigt nur eine Rosafärbung, die beim Kochen der Lösung verschwindet. Sind die Lösungen nicht zu verdünnt, und ist die Menge des Nitroprussidnatriums nicht zu klein, so tritt

1) Boll. chim. Farm. 1894, 19. Apoth. Ztg. 1894, 815.

die Färbung auch schon in der Kälte auf. Kocht man lange, so verschwindet die rothe Färbung, die Flüssigkeit trübt sich und nimmt eine schmutziggrüne Farbe an, die in rothbraun unter Entwickelung von Ammoniak übergeht. Filtrirt man ab, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Säure an der Luft zunächst grün, dann blau wird. Setzt man der angesäuerten Flüssigkeit ein Ferrisalz zu, so tritt die Blaufärbung sofort ein. — Eine andere charakteristische Reaction für das Hydroxylaminchlorhydrat ist die folgende: Kocht man eine Lösung des genannten Salzes mit einer Lösung von Kupfersulfat, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet ein weisses krystallinisches Pulver aus, das aus Kupferchlorür besteht, während sich gleichzeitig ein Gas entwickelt, das bei der Untersuchung die Eigenschaften des Stickstoffoxyduls zeigte und insbesondere lebhaft die Verbrennung unterhielt. In der Flüssigkeit war nach beendigter Reaction weder Salpeter- noch salpetrige Säure nachweisbar. Dagegen war freie Salz- und Schwefelsäure vorhanden. — Fügt man zu einer auch sehr verdünnten Lösung von Hydroxylamin bezw. seiner Salzsäure- oder Schwefelsäureverbindung eine Spur Bleisuperoxyd, so verliert dieses seine Farbe und geht in ein weisses Pulver über, welches aus Bleihydroxyd bezw. Bleichlorid und Bleisulfat besteht. Auch hierbei entwickelt sich Stickstoffoxydul, während die Lösung Bleinitrat und Bleinitrit enthält. Wendet man die freie Base bei der Reaction an, so reagirt die Flüssigkeit alkalisch, wendet man eines der genannten Salze an, so ist die Reaction trotz der Gegenwart des Bleihydroxyds sauer. — Mit metallischem Magnesium entwickeln Lösungen der Hydroxylaminsalze Wasserstoff. — Bringt man die Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit einigen Tropfen alkalischer Lauge bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff zusammen, so wird die Mischung zunächst gelb, mit der Zeit orange. Bei ruhigem Stehen scheidet sich die wässerige Flüssigkeit gefärbt ab; setzt man derselben verdünnte Salzsäure zu, so tritt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Trübung und auf Zusatz von Nitroprussidnatrium Violettfärbung ein. — Schüttelt man ein wenig Hydroxylamin oder eines seiner Salze mit Schwefelkohlenstoff und basischem Bleiacetat oder noch besser mit Bleihydroxyd und erwärmt gelinde, so tritt eine intensive kanariengelbe Färbung auf. Diese Färbung verschwindet langsam auf Zusatz von Säuren, geht dagegen auf Zusatz von Ammoniak langsam in gelbroth und orange, auf Zusatz von Kalilauge schnell in schwarz über. — Das Hydroxylamin und seine Salze geben bei Gegenwart von Aetzkali und in der Wärme mit Pikrinsäure eine rothe Färbung. — Ammoniummolybdat erzeugt in den Lösungen der freien Base und ihrer Salze in der Kälte eine gelbe, in der Wärme eine orange Färbung. Mit Phosphormolybdänsäure tritt in der Kälte gelbe Färbung auf, die bei Erwärmung zunächst in grün, dann in blau übergeht. — Setzt man zu einer Quecksilberchloridlösung freies Hydroxylamin, so erhält man einen gelben Niederschlag, der beim Bewegen plötzlich weiss wird. — Fügt man zu einer kleinen Menge Kaliumferrocyanid etwas Kalilauge und ein Hydroxylaminsalz, so wird die Flüssigkeit zunächst farblos; beim Erwärmen tritt eine gelbe Färbung auf, die bei weiterem Kochen in grün und auf Zusatz von Säure in blau übergeht. Eine Lösung von Kaliumferricyanid nimmt auf Zusatz von Hydroxylamin oder eines seiner Salze und von Aetzalkali eine rein gelbe Färbung an. — Eine ammoniakalische Lösung der Kupfersalze wird durch Hydroxylamin entfärbt; dagegen werden die blauen ammoniakalischen Nickelsalzlösungen auf Zusatz von Hydroxylamin nicht entfärbt. —

B. Ein *volumetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung* der Base in ihren Salzen besteht in der Zufügung von Phenolphthaleïn zu der Lösung des Hydroxylaminsalzes und in der Titrirung mit Kalilauge bis zur auftretenden Röthung. 56 Theile Kaliumhydroxyd entsprechen 33 Theilen Hydroxylamin; jeder Kubikcentimeter einer $^1/_{10}$-Normalkalilösung zeigt mithin 0,0033 g Hydroxylamin an. Man kann den Umstand, dass Hydroxylamin Phenolphthaleïn nicht färbt, auch dazu verwerthen, um Lösungen der freien Base nach dem vorstehend angegebenen Verfahren herzustellen. Der kleine Ueberschuss von Alkali wird mit sehr verdünnter Essigsäure neutralisirt.

So dargestellte Lösungen von freiem Hxdroxylamin halten sich lange Zeit unzersetzt. — Eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Hydroxylamins und seiner Salze hat die Thatsache zur Grundlage, dass eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung durch die freie Base und ihre Salze schon in der Kälte entfärbt wird. Für den Verlauf der Einwirkung zwischen den genannten Körpern entwickelt der Verfasser verschiedene Möglichkeiten. Als sicher aber stellt er hin, dass die Methode brauchbare Resultate giebt. Jeder Kubikcentimeter einer $^{1}/_{10}$-Normal-Kupfersulfatlösung, der die erforderliche Menge Ammoniak zugesetzt ist, zeigt durch seine Entfärbung 0,0025575 g der freien Base, 0,006151 g des Sulfats und 0,0052125 g des Chlorhydrats an.

C. *Nachweis des Hydroxylamins in organischen Mischungen und in gerichtlichen Fällen.* Als Versuchsobject diente zunächst fein geschnittenes Fleisch, dem 0,03 g Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt war. Das mit Wasser verdünnte Gemisch wurde mittels Oxalsäure leicht angesäuert und zum Kochen erhitzt. Alsdann wurde filtrirt und der Filterrückstand ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden zur Extractconsistenz eingedampft und mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wurde verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die filtrirte wässerige Lösung wurde mit basischem Bleiacetat gefällt, aus dem Filtrat wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die filtrirte Flüssigkeit mit reiner Thierkohle entfärbt. Die farblose eingeengte Flüssigkeit wurde auf Hydroxylamin mit Kupfersulfat in der Wärme, mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, mit dem Angeli'schen Reagens, mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge, mit Schwefelkohlenstoff und Mennige, mit Ammoniummolybdat und mit ammoniakalischer Silberlösung geprüft, und zwar in allen Fällen mit positivem Ergebniss. Auch in dem aus der mit Barytwasser versetzten Flüssigkeit erhaltenen Destillat wurden mit den genannten Reagentien gleiche Ergebnisse erzielt. Im lebenden Organismus setzt sich nach der gewöhnlichen Annahme das Hydroxylamin in salpetrige Säure um. Es erschien daher zunächst von Wichtigkeit, festzustellen, ob kleine Mengen salpetriger Säure, dem Harn direct zugesetzt, in diesem nachweisbar waren. In der That gelang der Nachweis der salpetrigen Säure in dem mit Natronlauge alkalisch gemachten und durch Erhitzen mit Thierkohle entfärbten Harn nach den beiden von Gries angegebenen Methoden sehr gut. Nachdem so die Möglichkeit dargethan war, das Hydroxylamin in animalischen Substanzen, ferner sein Zersetzungsproduct, die salpetrige Säure, im Harn nachzuweisen, wurden Versuche am lebenden Thiere angestellt. Und zwar wurde einem Hunde von 17 kg Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung eingegeben. Die Anfangsdosis betrug 0,25 g, die vierzehn Tage später verabreichte Enddosis, in Folge deren der Hund einging, 3,00 g. Im Ganzen erhielt der Hund 10,75 g. Während der Versuchsdauer wurde der Harn auf salpetrige Säure untersucht. In den ersten Tagen gelang der Nachweis nach dem oben angegebenen Verfahren nur nach vorheriger Concentration des Harnes. Später war diese Concentration nicht mehr erforderlich. Auch auf einen Gehalt an Hydroxylamin wurde der Harn untersucht. Im Wesentlichen wurde hierbei das oben mit-

getheilte, bei der Untersuchung des Fleischgemisches innegehaltene Verfahren beobachtet. Es konnte mit den verschiedenen Reagentien Hydroxylamin nachgewiesen werden. Zu bemerken ist hier, dass die Angeli'sche Reaction bei Gegenwart von Kreatinin und Aceton, wie es in Harn und thierischen Flüssigkeiten vorkommen kann, nicht anwendbar ist. Nach dem Tode des Hundes gelangten der Magen, der Darm und dessen Inhalt, sowie die Leber, das Gehirn und das Herz zur Untersuchung behufs Nachweises des Hydroxylamins. Die zerschnittenen Organe wurden mit Wasser ausgekocht und die eingeengten Filtrate mit basischem Bleiacetat gefällt. Aus der Flüssigkeit wurde das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und jene nach der Filtration eingeengt. Dieselbe ergab sehr deutlich alle Hydroxylamin-Reactionen. Als aber zur weiteren Reinigung der Flüssigkeit diese mit Alkohol behandelt wurde, der Alkohol des Filtrats verjagt und der wässerige Rückstand, wie vorstehend beschrieben, mit Alkohol behandelt wurde, war in der schliesslich resultirenden Flüssigkeit kein Hydroxylamin mehr nachweisbar. Wie vergleichende Untersuchungen zeigten, war das Hydroxylamin gleichzeitig mit den Peptonen durch den Alkohol ausgefällt und in der wässerigen Lösung des Niederschlages nachweisbar. Auch in hydroxylaminsulfathaltigen Organen, die vier Wochen der Fäulniss überlassen wurden, war nach dieser Zeit das Hydroxylamin mit Sicherheit noch nachweisbar. Nur die Färbungen mit Ammoniummolybdat und mit Pikrinsäure erschienen nicht deutlich.

Aus seinen Arbeitsergebnissen schliesst der Verfasser:

1. Dass sich mit Hülfe der beschriebenen Reactionen auch kleine Mengen Hydroxylamin nachweisen lassen, und dass nach dem angegebenen Verfahren die quantitative Bestimmung auf volumetrischem Wege leicht ausführbar ist.

2. Dass auch in animalischen Substanzen der Nachweis des Hydroxylamins möglich ist.

3. Dass die Salze des Hydroxylamins zwar giftig sind, indessen nur bei Verabreichung grösserer Dosen. 7,75 g des Chlorhydrats, die dem oben erwähnten Hunde im Verlauf von 9 Tagen eingegeben waren, störten dessen Wohlbefinden fast gar nicht. Erst weitere 3 g, auf einmal gegeben, führten den Tod herbei. Die tödtliche Dosis betrug somit 0,632 g für jedes Kilogramm des Körpergewichts.

4. Dass im thierischen Organismus ein Theil des einverleibten Hydroxylamins zu salpetriger Säure oxydirt wird und als solche im Urin nachweisbar ist, während ein anderer Theil unverändert bleibt und im Urin, sowie nach dem Tode in den Organen gefunden werden kann.

5. Dass endlich das Hydroxylamin auch in thierischen Substanzen, die vier Wochen lang der Fäulniss überlassen waren, noch nicht vollständig zersetzt war.

Bei einer muthmaasslichen *Vergiftung durch Kaliumwasserglas* wurden die Leichentheile, unter denen der Darm fehlte, während der Magen vollständig leer war, auf die genannte Verbindung untersucht. Die Untersuchung verlief negativ, gab aber Veranlassung, durch weitere Forschungen festzustellen, ob das Kaliumwasserglas, in grösseren Gaben dem thierischen Organismus per os zugeführt, absorbirt und in einzelnen Organen vorzugsweise aufgespeichert würde, oder ob die Giftwirkung lediglich auf eine locale Aetzung und deren Folgen zurückzuführen sei. Intoxica-

tionen mit Alkalisilicaten sind bisher nur dürftig bekannt. P. Laguardia[1]) stellte, da die Kieselsäure zu den normalen Bestandtheilen des thierischen Organismus zählt, vergleichende Versuche zwischen gesunden und mit Kaliumwasserglas behandelten Kaninchen an. Zu diesem Zwecke flösste er einem Kaninchen, welchem 12 Stunden lang keine Nahrung gereicht worden war, eine Lösung von 1,79 g Kalisilicat ($K_2Si_4O_9 + 3H_2O$) mittels Sonde in den Magen ein und konnte nach 7 Stunden den Tod des Thieres constatiren. Gleichzeitig tödtete er ein gleichschweres gesundes Kaninchen und bestimmte nun die Kieselsäure der Leichentheile folgendermaassen:

Die fein zerschnittenen Theile wurden bei 105° C. in einer Platinschale bis zur Gewichtsconstanz ausgetrocknet und hierauf bei nach und nach erhöhter Temperatur verascht. Die wiederholt mit Salpetersäure ausgeglühte weisse Asche wurde nun mit Salzsäure digerirt und letztere bei 105° wieder verjagt. Zur Entfernung des in Salzsäure löslichen Theiles wurde die Asche alsdann hintereinander mit heisser Salzsäure, heissem salzsäurehaltigen Wasser und zuletzt heissem Wasser ausgelaugt und der Rückstand auf ein Filter gebracht, mit diesem bei 105° getrocknet und verascht. Um auch etwa in Lösung gegangene Spuren von Kieselsäure nicht unberücksichtigt zu lassen, wurde das Filtrat verdampft, bei 105° getrocknet und in der oben geschilderten Weise ausgelaugt. Die vereinigten ausgetrockneten Rückstände wurden alsdann gewogen und zur Controle mit Flusssäure nochmals bestimmt. Es fanden sich nun in den Untersuchungsobjecten folgende Kieselsäuremengen:

	Vergiftetes Kaninchen: %	Gesundes Kaninchen: %
Magen	0,175 SiO_2	0,106 SiO_2
Mageninhalt . . .	4,836 „	1,122 „
Leber und Galle .	0,0094 „	0,0014 „
Darm	3,927 „	1,121 „
Harnblase, Nieren und Harn . . .	0,061 „	0,058 „

Aus dem Sectionsbefund und den analytischen Ergebnissen leiten sich nachstehende Schlussfolgerungen her:

1. Grössere Mengen (1—2 g) Kaliumsilicat wirken bei Thieren, innerlich gegeben, tödtlich. 2. Das Kaliumsilicat wirkt in solchen Dosen, wie die Hydrate, die Oxyde und die Carbonate der Alkalien, d. h. es zerstört die Gewebe, mit welchen es in Berührung kommt. 3. Da weder in der Leber und Galle, noch auch im Harn mehr Kieselsäure gefunden wurde, als normal vorhanden ist, so lässt sich annehmen, dass das Kaliumsilicat, wenn es in giftiger Dosis dem Magen zugeführt wird, nicht zur Absorption gelangt. 4. Die gerichtliche Untersuchung sollte sich bei Kaliumsilicat-Vergiftungen auf Magen, Mageninhalt und Darm erstrecken. Ist dem Tode Erbrechen und Durchfall vorausgegangen, so sollten das Erbrochene und die Faeces auch untersucht werden. 5. Vor Allem sollte Seitens des Gerichts nicht versäumt werden, dem chemischen Sachverständigen den Darm zur Untersuchung zu überweisen.

Ueber die *Ermittelung von Petroleum bei vermuthlicher Brandstiftung* veröffentlichten A. Robertson und L. van Itallie[2]) folgende Mittheilungen. Bald konnte an den Untersuchungsgegenständen kein Petroleumgeruch wahrgenommen werden, bald

1) L'Orosi 1894, 7, 218. 2) Apoth. Ztg. 1894, 181.

war er deutlich zu verspüren. Auch zeigte sich hierbei die auffallende Thatsache, dass die Menge des Petroleums, welche abgesondert werden konnte, nicht in Uebereinstimmung war mit dem wahrgenommenen Geruch, und einmal selbst gelang es aus einem Korbe halb verbrannter Kleidungsstücke 60 cc Petroleum abzusondern, ohne dass die Gegenwart dieses sich zuvor durch den Geruch ergeben hatte. Die angewendeten Untersuchungsmethoden richteten sich nach dem Charakter und dem Umfang der Gegenstände. So wurden z. B. Kleidungsstücke, Flurmatten und im Allgemeinen grössere Gegenstände in einem Destillir-Apparat mit wenig Wasser übergossen; sodann wurde solange destillirt, bis der grössere Theil des Wassers abdestillirt war, und das Destillat in einer florentinischen Flasche aufgefangen. Meistentheils aber ward die grösste Menge Petroleum dadurch abgesondert, dass, sobald fast alles Wasser abdestillirt war, Dampf unter einigermaassen erhöhtem Drucke (1,5 Atmosphäre) in den Destillationsapparat eingeleitet und, wenn sich eine ziemlich bedeutende Quantität einer leichteren Flüssigkeit auf dem wässerigen Destillat gesammelt hatte, diese mit Hülfe eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde. Bei Anwesenheit geringer Mengen Petroleum wurde die Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt und durch Verdampfung des Aethers bei niedriger Temperatur das Petroleum abgesondert. Auch für kleinere Gegenstände und für Holzschnitzel ward die Destillationsmethode, welche alsdann in einem gläsernen Destillationskolben ausgeführt wurde, befolgt, in dem Falle nämlich, wenn es zu erwarten war, dass durch Anwesenheit öliger oder harzartiger Körper die Extractionsmethode nicht benutzt werden konnte. War eine derartige Schwierigkeit nicht zu gewärtigen oder konnte die Destillationsmethode anderer Ursachen wegen nicht angewendet werden, dann wurden die Gegenstände fein geschnitten und in einem Soxhletapparat während einiger Stunden mit reinem Aether ausgezogen. Nach dem Beendigen der Extraction wurde der Aether bei gelinder Wärme entfernt und das Residuum auf die Anwesenheit von Petroleum untersucht. Meistentheils war das durch Destillation erhaltene Petroleum ziemlich rein, die Farbe aber gelb, der Geruch nicht eigenthümlich petroleumartig, sondern mehr empyreumatisch, während die charakteristische Fluorescenz fast immer fehlte. Ward dieses Petroleum mit einer gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so nahm die Säure eine dunkle Farbe an: das Petroleum aber wurde farblos und die charakteristische Fluorescenz und der Geruch traten hervor. Das durch Extraction erhaltene Petroleum war immer gemischt mit verschiedenen Stoffen, welche das Anwenden von Identitätsreactionen und das Beobachten des Geruches und der Fluorescenz verhinderten. Erlaubte es die Menge einigermaassen, so wurde das Residuum der Aetherextraction in einem Kolben mit wenig Wasser destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der Aether darauf verdampft. Dieses Verfahren

konnte aber nicht immer mit der Hoffnung auf gute Resultate angewendet werden. In gewissen Fällen, welche wohl am meisten vorkommen, wurde der Verdampfungsrest des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und das Gemisch nach einiger Zeit in Wasser ausgegossen. Alsdann wurde eine von harzartigen Substanzen getrübte Flüssigkeit erhalten, an deren Oberfläche meist ölige Tropfen wahrgenommen werden konnten. Die Flüssigkeit ward nun mit Natriumhydroxyd neutralisirt und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Bei Verdampfung des Aethers blieb alsdann das Petroleum in ziemlich reinem Zustande zurück; nicht selten aber war noch eine zweite Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure nöthig, um das Petroleum für weitere Identificirung geeignet zu machen. Die Erkennung der abgeschiedenen Flüssigkeit als Petroleum fand statt durch den Geruch und die Fluorescenz, welche, wie oben erwähnt wurde, besonders nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zum Vorschein kamen. Ausserdem wurde der Kochpunct, der Entflammungspunct und, wenn möglich, das specifische Gewicht bestimmt und das Verhalten gegenüber Jod und metallischem Natrium geprüft.

Zum *gerichtlich-chemischen Nachweise des Chloralhydrats* führt A. Jaworowski[1]) folgende Reactionen an: 1. 0,12 g Resorcin werden in verdünnter wässeriger Lösung von Chloralhydrat gelöst, und die Flüssigkeit mittels einer Pipette auf verdünnte Schwefelsäure geschichtet. Es entstehen einige Farbenringe, unter denen ein brauner Ring deutlich hervortritt. Nach dem Schütteln erscheint das Gemenge braun gefärbt, ist anfangs klar, wird aber beim Erkalten der Mischung trübe. Beim Ueberschichten mit starkem Ammoniak wird die oberste alkalische Schicht gelbroth. 2. Nessler's Reagens ruft in einer wässerigen Chloralhydratlösung einen ziegelrothen Niederschlag hervor; derselbe wird allmälig heller und schliesslich nimmt er eine schmutzig gelbgrüne Farbe an. 3. 0,3 g Rhodankalium werden in 2 cc Chloralhydratlösung (0,03—0,06 g Chloralhydrat entsprechend) gelöst, die Flüssigkeit wird bis zum Sieden erhitzt und mit 3—5 Tropfen Normal-Kalilauge versetzt. Die Lösung nimmt eine hellbraune Farbe an, scheidet einen dunkelbraunen Niederschlag aus und entfärbt sich mehr oder weniger. Bei Anwendung von Ammoniak wird die Lösung hellbraun, jedoch nicht trübe. 4. Eine Lösung von 0,2 bis 0,3 g Natriumhyposulfit in 2 cc Chloralhydratlösung wird erhitzt, wodurch sie eine ziegelrothe Farbe annimmt und trübe wird. Nach dem Hinzufügen von einigen Tropfen Normal-Kalilauge wird die Farbe der Lösung klar braunroth. 5. Eine Lösung von 0,06—0,12 g Phloroglucin in 3—4 cc heissen destillirten Wassers wird mit 0,09—0,12 g Chloralhydrat versetzt, zum Sieden erhitzt und sofort mit 16 Tropfen Normal-Kalilauge vermischt; die Flüssigkeit färbt sich tief braunroth. Wird die abgekühlte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Amylalkohol ge-

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 373.

schüttelt, so färbt sich letztere braunroth oder tiefbraun. Chloroform giebt unter denselben Umständen — das Phloroglucin jedoch in heissem 90 %ig. Alkohol gelöst — nach 2 bis 4 Stunden eine schmutzig braune Farbe.

Ueber *Cyanhämatin und den Nachweis der Blausäure* berichtete H. Szigeti [1]). Derselbe behauptet, dass alle die verschiedenen von den Autoren angenommenen Verbindungen des Blutfarbstoffs mit Blausäure identisch und richtiger als Cyanhämatin zu bezeichnen sind; Preyer's Cyanwasserstoffhämoglobin ist nach Szigeti gar keine Cyanverbindung, sondern identisch mit Hoppe-Seyler's Hämochromogen, dem reducirten Hämatin von Stokes. Zur Anstellung der von Kobert angegebenen Cyanmethämoglobin-Reaction empfiehlt Szigeti statt des von Kobert vorgeschriebenen Ferricyankaliums die Verwendung von chlorsaurem Kalium, um die Möglichkeit auszuschliessen, dass die sauren Destillate aus dem Ferricyankalium Blausäure frei machen. Die Reaction bezeichnet Szigeti als nicht charakteristisch für Blausäure, da es sich nach demselben gar nicht um eine Methämoglobin-Verbindung der Blausäure, sondern um eine Hämatin-Verbindung handelt; wohl aber kann die Reaction neben anderen zur Controle Verwendung finden, ferner auch zur Unterstützung des Nachweises einer Kaliumchloratvergiftung, bei der sich das Blut unter Bildung von Methämoglobin zersetzt, ebenso auch zur Unterstützung des Nachweises einer Nitrobenzolvergiftung, indem sie in beiden Fällen eine geschehene Umwandlung des Blutfarbstoffs erweist. Die rothe Färbung, welche im Methämoglobin durch sehr verdünnte Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden oder der kohlensauren und salpetersauren Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums hervorgerufen wird (alkalisches Methämoglobin), unterscheidet sich von der durch Blausäure hervorgerufenen Färbung spectroskopisch. Das Spectrum der alkalischen Methämoglobinlösung ist ausgezeichnet durch zwei Absorptionsstreifen, welche denen des Oxyhämoglobins ähnlich sind, von denen jedoch der neben *D* liegende breiter ist und doppelt gerändert erscheint; der Methämoglobinstreifen im Roth fehlt dem alkalischen Methämoglobin. — Da die Anwendung des Blutfarbstoffs zum Nachweis von Blausäure nach Szigeti auf der Bildung von Cyanhämatin beruht, so empfiehlt derselbe zur Anstellung der Reaction die Verwendung des Hämatins in Substanz oder alkalischer Lösung:

I. Aus Häminkrystallen gewonnenes reines Hämatin oder Häminkrystalle selbst werden auf einer weissen Unterlage (Porzellanschale oder Papier) in dünner Schicht ausgebreitet. Zweckmässig ist es, das zum Abfiltriren von Hämatin oder Häminkrystallen verwendete Filter, an dem die Stoffe in fein vertheiltem Zustande haften, zu verwenden, nachdem es getrocknet und in Streifen zerschnitten worden ist. Diese Streifen werden auf einem Objectträger ausgebreitet und mit sehr verdünnter (1 %ig.) Kalilauge betupft; den entstehenden grünen Fleck lässt man trocknen und betupft ihn dann mit

1) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. 1893; durch Deutsche Med.-Ztg. 1894, 112.

dem auf Blausäure zu untersuchenden, vorher mit Kalilauge neutralisirten Destillat. Ist Blausäure vorhanden, so röthet sich der grüne Fleck; dieser Farbenwechsel ist auch unter dem Mikroskop sehr schön zu beobachten.

II. Oder man löst reines Hämatin oder Hämin in sehr verdünnter (1 %ig.) Kalilauge, so dass die Lösung im durchfallenden Lichte eine deutlich grüne Färbung zeigt; man kann auch eine 1 %ig. Blutlösung nehmen, die man durch Zusatz von einigen Tropfen Kalilauge in Alkali-Hämatin verwandelt hat. Setzt man zu einer solchen Lösung Blausäure, so tritt sofort die schon erwähnte Rothfärbung ein; die rothe Lösung zeigt bei einem gewissen Grade von Verdünnung einen gelblichen Schimmer. — Das Cyanhämatin ist sehr haltbar.

Ueber *Cyanmethämoglobin und Cyanhämatin;* von L. Wachholz [1]). Die Resultate der Arbeiten des Verfassers über obigen Gegenstand sind folgende:

1. Das Cyan verbindet sich sowohl mit Haematin wie auch mit Methaemoglobin. 2. Cyanwasserstoffmethaemoglobin kann man leicht erzeugen, wenn man zu einer Methaemoglobinlösung stark verdünnte Blausäure oder Cyankaliumlösung zufügt; fügt man Cyankalium im Ueberschuss zu, so entsteht Cyanhaematin. 3. Das Cyanmethaemoglobin unterscheidet sich wesentlich vom Cyanhaematin, indem ersteres durch Reductionsmittel in sauerstofffreies Haemoglobin übergeführt wird, das durch Schütteln mit Luft in Oxyhaemoglobin übergeht, letzteres durch Reductionsmittel reducirtes Haematin von Stokes (Haemochromogen von Hoppe-Seyler), durch Schütteln mit Luft wieder Cyanhaematin liefert. Es eignen sich beide Proben zum *Nachweis von freier Blausäure oder löslichen Cyaniden.* Die Cyanmethaemoglobinprobe von Kobert ist einfach in der Ausführung und deswegen praktisch. 5. Die Methaemoglobinlösung kann ohne Nachtheil für den Ausfall der Probe durch Zufügen rothen Blutlaugensalzes vorbereitet werden.

Eschbaum [2]) hat Untersuchungen über die *Unterscheidung und den Nachweis von Blausäure und Nitrobenzol* angestellt. Durch letzteres wird normales Blut in Methämoglobin verwandelt, welches sich durch eine scharf begrenzte Absorption im Roth des Spectrums, rechts von der Frauenhofer'schen Linie C zu erkennen giebt. Nach Zusatz von Ammoniumsulfid verschwindet dieser Streifen und es tritt der breite Blutstreifen im Grün des Spectrums auf. Beim Schütteln mit Luft entsteht das Spectrum des Oxyhämoglobins, beim Stehen wieder der des Hämoglobins. Im Blausäureblute tritt dagegen keinerlei Abweichung vom normalen Blutspectrum auf. Dass in normalem Blute, wie Preyer angiebt, Blausäure eine Verbindung eingehe, kann Eschbaum nicht bestätigen, das von Preyer beschriebene Spectrum erhält man dagegen in zersetztem Blute und ist identisch mit dem Kobert'schen Cyanmethämoglobinspectrum, welches Kobert durch Einwirkung von HCN oder KCN auf Methämoglobin erzeugte, und welches gegen Luft im Gegensatze zu Blut beständig ist, auch auf Zusatz von Schwefelammonium das Haemochrogenspectrum giebt. Eschbaum hält die Vermuthung für berechtigt, dass man das Kobert'sche Cyanmethämoglobinspectrum auch als Haemoglobinspectrum ansehen könne, da die Kobert'sche Substanz im trockenen Zustande Cyan abgiebt und Haemoglobin hinterlässt. Für die ge-

---

1) Zeitschr. f. Med. Beamte, 1894, No. 3.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1894, 201.

richtliche Analyse aber ist die Kobert'sche Probe brauchbar und ausserordentlich empfindlich, da sie noch 0,0000003 g Blausäure anzeigt. Ein anderes, sehr empfindliches Reagens auf Blausäure ist Guajaktinctur. Versetzt man letzteres mit ganz verdünnter Kupfersulfatlösung, so erzeugt eine Spur Blausäure in diesem Gemische intensive Blaufärbung. Die Guajaktinctur ist durch Auflösen eines Stückes der Mitte eines Klumpens entnommenen Harzes in Alkohol jedesmal frisch zu bereiten. Auch die Rhodanreaction ist unter Umständen brauchbar, am geschätztesten ist die Berlinerblaureaction, da sie ein corpus delicti liefert, am beweisendsten die Silberprobe, weil man das Cyan durch purpurflammige Verbrennung demonstriren kann; die beste Bestätigung bleibt schliesslich der Thierversuch.

Ueber *Vergiftung mit Pyrogallol und dessen Nachweis in gerichtlichen Fällen* hat D. Vitali[1]) Untersuchungen veröffentlicht. Derselbe wollte vor Allem feststellen, ob das Pyrogallol sich im Organismus vollständig zersetze oder ob wenigstens soviel unverändert bleibe, dass es in einem Vergiftungsfall als solches noch nachgewiesen werden könne. Die chemische Untersuchung erstreckte sich auf den Harn des lebenden Thieres und auf die inneren Organe des verstorbenen. Der nach der ersten Gabe noch spontan gelassene, grünlich-braune, sauer reagirende Harn, der nach Uebersättigung mit Kalilauge deutlichen Geruch nach Trimethylamin und auf Zusatz von Eisenchlorid blau-schwarze, von Ammoniak rothe Färbung annahm, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der aus dem Aetherauszug verbleibende Verdunstungsrückstand, in Wasser gelöst, wurde durch Eisenchlorid, Kalilauge und Salpetersäure roth, durch Kalkwasser vorübergehend violett gefärbt. Das gleiche Verhalten zeigte ein normaler Harn, dem Pyrogallol zugesetzt war. Die Identität des durch den Geruch schon wahrnehmbaren Trimethylamins wurde in dem Destillat aus dem alkalisirten Harn noch weiter festgestellt. Nach den späteren Gaben Pyrogallol fand nur noch eine sehr geringe Absonderung von Harn statt, der überdies mit dem Katheter entnommen werden musste. Spontan wurden nur am fünften und sechsten Tage noch geringe Mengen Harn entleert. Alle diese Harne glichen äusserlich zwar dem oben beschriebenen und enthielten auch Trimethylamin; dagegen war Pyrogallol in denselben nicht mehr nachweisbar. — Was den versuchten Nachweis des Pyrogallols in den inneren Organen anbetrifft, so wurden diese fein zerschnitten, mit Weinsäure angesäuert und bei 50° wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Diese Alkoholauszüge wurden durch Destillation vom Alkohol befreit und der verbleibende flüssige Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug wurde verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und filtrirt. Diese Lösung wurde zwar durch Eisenchlorid, Kalilauge und Salpetersäure röthlich gefärbt, dagegen trat beim Zusatz von Kalkwasser die

---

1) L'Orosi 1894, 2; Apoth. Ztg. 1894, 359.

charakteristische vorübergehende Violettfärbung nicht ein. Es war somit Pyrogallol als solches in den Organen nicht nachweisbar. V. fasst seine Ergebnisse, wie folgt, zusammen:

1. Das Pyrogallol ist ein heftiges Gift, das schon nach wenigen Tagen einen etwa 8 kg schweren Hund bei einer innerlichen Gabe von 0,2 g zu tödten vermag. Die tödtliche Gabe wäre hiernach 0,025 g für 1 kg des Thiergewichts.
2. Nach kleinen Gaben, also etwa 0,05 g, findet sich das Pyrogallol schon nach wenigen Stunden unverändert im Urin.
3. Nach Verlauf längerer Zeit und nach grösseren Gaben ist das Pyrogallol als solches nicht mehr im Urin, sondern es sind nur noch seine Oxydationsproducte nachweisbar.
4. Nach Verabreichung der zu 1 genannten Gaben ist das Pyrogallol in den inneren Organen nicht mehr nachweisbar, sofern zwischen der Darreichung und dem Tode einige Zeit verflossen war. —

Für gerichtliche Fälle ist aus den Ergebnissen festzustellen, dass eine chronische Vergiftung mit kleinen Gaben Pyrogallol nur ganz zu Anfang im Harn, später aber weder im Harn noch in den inneren Organen des Vergifteten chemisch nachweisbar ist. Ueber den gerichtlich-chemischen Nachweis des Pyrogallols bei acuten Vergiftungen behält sich V. weitere Mittheilungen vor.

Ueber die *Giftigkeit des Martiusgelbs und dessen toxikologische Untersuchung* hat D. Vitali[1]) Untersuchungen an Menschen und Thieren angestellt. Zum Nachweis des Farbstoffes im Harn und zu dessen Extraction aus den Organen eines Hundes, welcher am 15. Tage gestorben war, nachdem er insgesammt 2,7 g Martiusgelb in täglich zu nehmender Dosis erhalten hatte, bediente sich Vitali folgender Reactionen. Der mit Salzsäure angesäuerte Harn wurde mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug wurde einerseits mit alkalischem Wasser geschüttelt. Die gelbe Farbe des alkalischen Auszuges ist schon ein Zeichen der Anwesenheit des Martiusgelbs, welche bestätigt werden kann durch eine Färbungsprobe mit weisser gebeizter Wolle. Andererseits wurde der ätherische Auszug eingedampft und der Rückstand mit wenigen Tropfen Cyankalium- und Ammonsulfatlösung erwärmt. Bei der Anwesenheit von Martiusgelb erhält man eine rothe Färbung. Verfasser hat ausserdem zwei neue chromatische Reactionen des Farbstoffes gefunden. Die erste besteht darin, dass man zu der Lösung, in welcher man den Farbstoff sucht, wenige Tropfen Kobaltchlorid hinzugiebt und dann Kalilauge bis zu alkalischer Reaction. Man erhält so einen schönen grünen Niederschlag, welcher seine Farbe auch nach langem Waschen behält und welcher aus einem Lack besteht. Diese Reaction ist keine specifische, vielmehr eine allgemeine für alle gelben Farbstoffe, welche fähig sind, sich auf Kobalthydroxyd zu fixiren. Die zweite ist weniger empfindlich als die erstere und kann nicht direct auf den Harn angewendet werden. Die Lösung, welche Martiusgelb enthält, wird mit Zinnchlorürlösung versetzt und dann tropfenweise Ammoniak hinzugefügt; zuerst entsteht eine weisse Fällung, welche

1) Bollet. Chim. Farm. 1893. 738.

durch Hinzufügen von mehr Ammoniak eine Rosafärbung annimmt. — Die täglich untersuchten Harne waren vom zweiten Tage an farbstoffhaltig und es scheint, wenigstens nach der Intensität der Reactionen, dass die Menge des Farbstoffes täglich zunahm. Verfasser konnte das Martiusgelb im Gehirn, in der Leber, im Herzen und in den Nieren nachweisen. Der Urin enthielt keine Nitrate, was nach Ansicht des Verfassers andeutet, dass der Farbstoff im Organismus nicht verändert wird. Die Resultate des Verfassers stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von Cazeneuve, welcher angiebt, dass 0,3 g Farbstoff einen Hund von gleichem Gewicht in sechs Tagen getödtet haben. — Die weiterhin an Menschen angestellten Versuche scheinen zu beweisen, dass die kleinen Quantitäten Martiusgelb, welche ein Mann z. B. bei täglicher Ernährung mit künstlich gefärbten Teigwaaren einnehmen kann, auch während einer langen Zeitperiode unschädlich sind und dass das Martiusgelb zwar giftig ist, aber nur wenn es in ziemlich grossen und dauernden Mengen eingenommen wird. Es wird mit Leichtigkeit absorbirt und eliminirt durch den Harn.

Zum *gerichtlich-chemischen Nachweis des Sadebaumöls* giebt A. Jaworowski[1]) folgende Proben an: 1. Wird ein Tropfen Sadebaumöl mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure und 5 Tropfen Milchsäure erhitzt, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, nach dem Abkühlen 5 cc Wasser hinzugesetzt und mit Benzol ausgeschüttelt, so färbt sich das Benzol bei Gegenwart von Sadebaumöl grün mit gelbem Schein. Wird mit Aether ausgeschüttelt, so färbt sich derselbe braun, und die wässerige Flüssigkeit zeigt grüne Fluorescenz. 2. Wird eine Lösung von 1 Tropfen Sadebaumöl in 4 cc 90 %ig. Spiritus auf verdünnte Schwefelsäure geschichtet, so tritt eine rothe Zonenreaction auf. 3. Wird 1 Tropfen Sadebaumöl mit 20 cc Wasser und 0,3 g Magnesiumcarbonat unter öfterem Schütteln behandelt und das Filtrat über verdünnte Schwefelsäure geschichtet, so entsteht an der Berührungsstelle ein grünlich-gelber Ring.

Differentialdiagnose der Pflanzenalkaloide und Bacteriengifte. Sowohl aus Tetanusculturen, wie aus mit Tetanusbacillen geimpften Thieren konnten hinzugefügte Spuren Strychnin nach der Fällungs- und Ausschüttelungsmethode von Ipsen[2]) sicher nachgewiesen werden. Ferner hat Ipsen aus älteren Culturen von Cholera asiatica, Typhus abdominalis, Milzbrand, Diphtherie, Bacillus pyocyaneus, Proteus vulgaris, welche mit Strychnin versetzt waren, dieses Alkaloïd in nachweisbaren Mengen darstellen können.

Die *alkaloidartigen Reactionen des Acetanilids* hat Ed. Schaer[3]) zum Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen gemacht, um festzustellen, ob diese Reactionen u. A. für toxikologische Arbeiten in Betracht zu ziehen sind und ob mit der Möglichkeit etwaiger Verwechslungen zu rechnen ist. Es wurde das Verhalten des

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 373. 2) Tagebl. d. Naturf.-Vers. 1894, 397. 3) Arch. d. Pharm. 1894, 249.

Acetanilids zu bestimmten Agentien mit demjenigen des Strychnins sowie des Morphins verglichen und zwar gelangten zur Verwendung mit Rücksicht auf die Reactionen des Strychnins: Chromathaltige Schwefelsäure, Kaliumdichromat, Bleisuperoxyd, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat, Ceroxyd (oder -sulfat), Ammoniumselenit; mit Rücksicht auf die Reactionen des Morphins: Titansäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Salpetersäure, Wismuthsubnitrat, sämmtlich in Verbindung mit Schwefelsäure. Aus den Befunden der Strychnin-Reactionen treten zwei wesentliche Unterschiede mit genügender Deutlichkeit hervor. Erstens ist bei den Reactionen des Acetanilids die anfängliche Hauptfärbung nicht die bekannte, leicht ins bläuliche spielende, an Methylviolett erinnernde Farbe, sondern eine mehr blut-purpurrothe Färbung, welche allerdings in einzelnen Fällen für kurze Zeit in eigentliches violettroth übergehen kann; zweitens findet bei den Farbenreactionen des Strychnins mittels der verschiedenen oxydirenden Agentien stets ein allmäliger Uebergang der tiefvioletten Farbe in kirschroth, purpurroth, blutroth und gelbroth statt, während bei dem Acetanilid meist ein sehr rascher Uebergang der purpur- bis violettrothen Färbung in schmutziges blaugrün, gewöhnlich in olivengrün oder braungrün zu beobachten ist. Die beiden Substanzen weisen auch bei der Einwirkung chromathaltiger Schwefelsäure wesentliche Unterschiede auf: Strychnin zeigt unmittelbar bei Contact die bekannte tief anilinviolette Färbung, welche nach 5—10 Minuten in purpurroth übergeht, aber noch nach 20—25 Minuten roth, wenn auch mehr blutroth, erscheint; Acetanilid bewirkt zunächst sehr rasch eine blutrothe, dann eine rothviolette Färbung, welche äusserst bald, d. h. in 2—3 Minuten, schmutzig blaugrün und sodann gelblich-grün wird. — Bei den Morphin-Reactionen ist in erster Linie das indifferente Verhalten des Acetanilids gegen Schwefelsäure in Verbindung mit Titan-, Molybdän-, Wolframsäure zu betonen; andererseits ist für Acetanilid das positive, d. h. dem Morphin analoge Verhalten zu salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zu constatiren. Bei dieser Reaction tritt eine ähnliche orangerothe Farbe wie bei Morphin auf, welche bei Verwendung von Nitrit noch intensiver ausfällt. Vor einer Verwechslung beider schützt jedoch das charakteristische Verhalten zu Schwefelsäure und Wismuthsubnitrat; während bei Morphin die bekannte tief rothbraune Färbung auftritt, erzeugt Acetanilid eine dunkelgelb gefärbte Mischung, welche in der Randzone carmoisinroth wird.

Zur Frage der *Zersetzlichkeit und des Nachweises von Cocaïn im Thierkörper bei Vergiftungen* hat H. W. Glasenap[1]) einen Beitrag geliefert. In einer Reihe von Versuchen zeigt Verfasser, dass das Cocaïn dem Einfluss von faulenden eiweisshaltigen Körpern (Fleisch und Mehl) und von faulendem menschlichen Blut längere Zeit widersteht und noch nach 33 Tagen mit Sicher-

1) Dissert. St. Petersburg 1894.

heit nachgewiesen werden kann, wenn auch nicht immer als Cocaïn, so doch in Form seiner Zersetzungsproducte. (Für die Praxis des Gerichtschemikers wäre es, wie schon der Referent der Pharm. Zeitschrift f. Russland richtig bemerkt, interessanter gewesen zu erfahren, wie lange das Cocaïn in den Organen des verwesenden Kadavers noch mit Sicherheit dargethan werden kann). An sich selbst machte Verf. die Erfahrung, dass das Cocaïn per os genommen, als Ecgonin im Harn ausgeschieden wird. Die Veränderung des Cocaïns bei tödtlichen Dosen wurde an Hunden studiert. Bei schnell eintretendem Tode (in 1—2 Stunden) wird das Cocaïn als solches, bei langsamer erfolgendem Tode (in mehr als 4 Stunden) aber in Form der Zersetzungsproducte desselben (Ecgonin) gefunden. Die Zersetzung des Cocaïns geht nur im lebenden Organismus schnell vor sich, nach dem Tode ist sie sehr verlangsamt.

Nachdem der von verschiedenen Seiten als ausführbar betrachtete *Nachweis des Strychnins in Leichen bei vorgeschrittener Fäulniss* durch die Untersuchungen von Ranke und Anderen wieder in Frage gestellt worden war, bringt C. Ipsen[1]) einen Bericht von grossem forensischen Interesse über seine Untersuchungen an Thieren, welche er mit Strychnin vergiftet und beliebig lange Zeit der Einwirkung der Fäulniss ausgesetzt hatte, sowie über mit Strychnin versetzte Körperflüssigkeiten. Es geht aus diesen Untersuchungen zunächst hervor, dass das Strychnin eine ungemein grosse Widerstandsfähigkeit gegen Fäulniss besitzt; sein quantitativer Nachweis gelang u. A. in Blut, welches ein Jahrlang allen Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt worden war. Da sich das Gift indessen bald nach seiner Einführung in den Körper in den Säften des letzteren vertheilt, so geht es naturgemäss mit den bei Leichen sehr bald erfolgenden Flüssigkeitsergüssen verloren; es konnte in der That in diesen diffundirten Körpersäften noch nach 1 bis 1½ Jahren mit Sicherheit nachgewiesen werden, während es aus den mumificirten Körpertheilen verschwindet. So konnte Verf. in einem Falle das Strychnin nach zehnmonatlicher Fäulniss im eingetrockneten Körper nicht mehr wiederfinden, während seine Ermittelung andererseits in Kleidungsstücken noch nach erheblich längerer Zeit gelang. Für die Praxis des gerichtlichen Experten ergiebt sich hieraus, dass bei der Exhumirung der Objecte vorzugsweise auf das Sammeln von etwa vorhandener Flüssigkeit wie von Theilen der Unterlage der Leiche Gewicht zu legen ist, was nicht nur für Strychninvergiftungen, sondern auch für die mit anderen leicht resorbirbaren Alkaloïden gilt. Von Interesse für den Analytiker ist die Methode des Strychninnachweises:

Die in kleinste Theile gewiegten Objecte werden mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser 24 Stunden stehen gelassen, worauf die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht und der Rückstand noch mehrmals auf gleiche Weise

---

1) Viertelj. f. ger. Med. 1894, Heft 1.

behandelt wird. Die gemischten Colaturen werden mit 96%igem Alkohol aufgenommen, filtrirt, worauf man das eingeengte Filtrat mit Wasser aufnimmt, mit Bleiacetat versetzt, nach 24 Stunden filtrirt, den Niederschlag mit 96%igem Alkohol bis zur vollkommenen Neutralität des Ablaufenden wäscht, was mehrere Tage dauert, und aus dem Filtrate den Alkohol verjagt. Der Rückstand wird mittelst H_2S entbleit, filtrirt und bis zur Neutralität des Ablaufenden mit warmem Wasser gewaschen. Nach Einengung der Filtrate bis fast zur Trockene wird mit Alkohol aufgenommen, filtrirt und letzterer verjagt. Der wässerige Auszug ist nun geeignet zu den ersten Ausschüttelungen mit Chloroform aus den sauren Lösungen, die so lange fortgesetzt werden, als noch eine färbende Substanz in das Chloroform übergeht. Hierauf wird mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und das Strychnin dieser alkalischen Flüssigkeit durch Schütteln mit Chloroform entzogen.

Ueber das *Verhalten des Strychnins gegenüber der Vitali'schen Reaction* (rauchender Salpetersäure und alkoholischer Kalilauge) berichtet G. P. Mengazzi[1]). Schon 1886 hatte E. Beckmann (Arch. Pharm. S. 483) angegeben, dass die Vitali'sche Reaction auch beim Veratrin eintrete. Dem gegenüber bemerkte Thoms (Pharm. Centralh. 1890, S. 559), dass der bei der Vitali'schen Reaction mit Veratrin hinterbleibende Rückstand bräunlich gelb und nicht „kaum gelblich" und die erst allmälig auftretende Färbung rothviolett ist, während beim Atropin sogleich eine rein violette Färbung auftritt. Weiter wurde von L. Fabris (Pharm. Centralh. 1894, 579) gefunden, dass Strychnin störend bei dem Nachweis des Atropins durch die Vitali'sche Reaction einwirkt. Nach ihm kann die Reaction des letzteren ganz ausbleiben, wenn die Menge des Strychnins grösser ist, als die des Atropins. — Mengazzi beobachtete bei einer toxikologischen Untersuchung das Eintreten der Vitali'schen Reaction, erhielt aber ausserdem auch die für Strychnin charakteristische Bichromatreaction. Die Zweifel, ob Atropin, Strychnin oder ein Gemenge beider Alkaloide vorliege, konnten nur durch die physiologische Untersuchung entschieden werden, welche die Abwesenheit von Atropin und die Anwesenheit von Strychnin ergaben. Hierdurch angeregt, untersuchte M. salzsaure, schwefelsaure, weinsaure und essigsaure Strychninsalze aus verschiedenen Fabriken auf ihr Verhalten gegenüber der Vitali'schen Reaction und zwar einmal für sich allein und weiterhin in Mischung mit Atropin. Besonders gereinigt wurden die Strychninsalze nicht mehr, um mit dem gleichen Material zu arbeiten, wie es bei Giftmorden gewöhnlich Verwendung findet. Die Ergebnisse waren folgende:

1. 0,0005 g salzsaures Strychnin mit 4 Tropfen Salpetersäure (ohne Angabe des sp. Gew.) zeigen beim Eindampfen eine citronengelbe Färbung; bei Zusatz alkoholischer Kalilauge entsteht eine schöne, aber vorübergehende violette Färbung, die später in orange bis braunroth übergeht.
2. Bei Anwendung von 0,0003 g des gleichen Salzes verschwindet die violette Färbung noch schneller.
3. Auch 0,0001 g Strychnin ruft eine vorübergehende Färbung hervor. Die Reaction ist deswegen nur wahrnehmbar, wenn man 4% frisch bereitete farblose alkoholische Kalilauge verwendet.

1) Boll. Chim. Farm. 1894, 103; Apoth. Ztg. 1894, 171.

4. 0,00005 g Strychnin zeigten bei Verwendung der zu 3 erwähnten Lauge nur einen Anflug der charakteristischen Violettfärbung.

Gemische aus je 0,0001 g Strychnin und Atropin zeigen schon deutlicher die Violettfärbung, als Strychnin allein; um jedoch die deutliche und anhaltende für Atropin charakteristische Violettfärbung zu erhalten, muss man schon 8—10 Theile Atropin mit 1 Theil Strychnin mischen. Man sieht, dass diese Ergebnisse nicht ganz mit den Fabris'schen übereinstimmen. M. führt das von Fabris beobachtete Nichtauftreten der Violettfärbung bei Prüfung von Gemischen aus grösseren Mengen Strychnin mit kleineren Mengen Atropin darauf zurück, dass Fabris wahrscheinlich eine zu concentrirte und ausserdem nicht genügend frische alkoholische Kalilauge verwendet hat. — Die Kaliumdichromatprobe des Strychnins wird durch die Gegenwart von Atropin nicht gestört. —

M. zieht aus seinen Versuchsergebnissen die Schlussfolgerung:

1. dass das Strychnin selbst in Mengen bis zu 0,0001 g bei der Prüfung nach Vitali eine vorübergehende Violettfärbung verursacht, vorausgesetzt, dass die alkoholische Kalilauge ganz frisch bereitet, ungefärbt und etwa 4%ig ist.

2. dass bei gerichtlichen Untersuchungen physiologische Versuche unerlässlich sind, da die Vitali'sche Atropinreaction in gewissen Grenzen auch bei alleiniger Gegenwart von Strychnin eintritt und da fernerhin der Atropinnachweis nach Vitali bei gleichzeitiger Gegenwart von Strychnin eine Störung erleidet.

D. Vitali[1]) legte seine Beobachtungen über das *Verhalten des Atropins und des Strychnins gegenüber Salpetersäure und alkoholischer Kalilauge* in folgenden Sätzen nieder:

1. Beim Verdunsten einer salpetersauren Atropinlösung, insbesondere alsdann, wenn die Säure beinahe ganz verdunstet ist, entwickelt sich ein angenehmer Geruch, der an denjenigen der Weissdornblüthen erinnert. Strychnin entwickelt unter gleichen Umständen keinerlei Geruch.

2. Bei Berührung von Salpetersäure mit Strychnin färbt sich dieses gelblich; bei gelindem Erwärmen taucht eine orange-rothe Färbung auf, die in gelb übergeht; der Trockenrückstand ist intensiv gelb. Nichts derartiges beobachtet man beim Atropin, welches sich ohne Färbung in Salpetersäure löst; auch der Verdunstungsrückstand der salpetersauren Lösung ist durchaus farblos.

3. Fügt man dem Verdunstungsrückstand der salpetersauren Strychninlösung alkoholische Kalilauge zu und verdunstet zur Trockne, so erhält man, je nach der Menge des Alkaloids, einen gelb oder gelblich-roth gefärbten Rückstand; setzt man diesem Rückstande von Neuem alkoholische Kalilauge zu, so geht die Färbung in roth-violett und darauf in roth-braun über. Beim Atropin hinterbleibt nach Verdunstung der alkoholischen Kalilauge kein gelber oder röthlich-gelber, sondern ein violetter Rückstand, der nach dem erneuten Zusatz von alkoholischer Kalilauge noch intensiver gefärbt erscheint.

4. Die durch Strychnin hervorgerufene rothe oder roth-violette Färbung geht beim Zusatz von Wasser sofort in gelb über, während dagegen die durch Atropin veranlasste violette Färbung auf Wasserzusatz vollständig oder fast vollständig verschwindet. Im einen wie im anderen Falle wird durch Zugabe von alkoholischer Kalilauge zum Verdunstungsrückstand der so mit Wasser verdünnten Flüssigkeit die violette oder roth-violette Färbung wieder hergestellt.

5. Wenn man dem Verdunstungsrückstand der salpetersauren Atropinlösung einen oder zwei Tropfen einer wässerigen Kalilauge zugiebt, so ent-

---

1) Boll. Chim. Farm. 1894, 449; Apoth. Ztg. 1894, 664.

sieht alsbald eine gelbliche Färbung und beim Rühren eine Abscheidung bräunlicher Flocken, die sich in Alkohol mit prächtig violetter Färbung lösen. — Der Verdunstungsrückstand der salpetersauren Strychninlösung wird durch wässerige Kalilauge roth-braun, fast schwarz gefärbt; auf Zusatz von Alkohol geht diese Färbung in roth-violett über.

6. Behandelt man den Verdunstungsrückstand der salpetersauren Atropinlösung mit Ammoniak, so scheiden sich blassgelb gefärbte Tröpfchen ab, die sich in alkoholischer Kalilauge mit violetter Farbe lösen. Schüttelt man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Chloroform aus und verdunstet das letztere, so erhält man einen fast farblosen Rückstand, der mit alkoholischer Kalilauge eine äusserst prächtige und sehr beständige violette Färbung giebt. — In dem Verdunstungsrückstand der salpetersauren Strychninlösung ruft Ammoniak eine orange-rothe Färbung hervor, die mit alkoholischer Kalilauge vorübergehend in eine violette und dann plötzlich in eine schön und intensiv blutrote Färbung übergeht. Behandelt man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Chloroform, so färbt sich dieses hellgelb; nach dem Verdunsten des Chloroforms erhält man einen gelben Rückstand, der mit alkoholischer Kalilauge eine orange-rothe, an Intensivität zunehmende Färbung zeigt.

7. Verreibt man den Verdunstungsrückstand der salpetersauren Atropinlösung mit ein wenig Cyankalium, so tritt eine gelbe Färbung auf, die auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge in eine intensive, sehr schöne, aber schnell vorübergehende violette Färbung übergeht; beim Schütteln geht dieselbe allmälig in ein schmutziges Grün-Blau über. Ueberlässt man die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so bilden sich an den Wänden des Schälchens kleine Ringe von gelber Farbe, und ausserdem scheiden sich himmelblaue Tröpfchen aus. Schüttelt man diese himmelblaue Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser die Farbe auf und hinterlässt auch nach dem Verdunsten einen gleich gefärbten Rückstand. — Mischt man den Verdunstungsrückstand der salpetersauren Strychninlösung mit Cyankalium, so wird das Gemisch roth-braun; auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge erscheint eine sehr schöne roth-violette Färbung, die in blutroth übergeht. Schüttelt man das Gemisch mit wenig Wasser und Aether, so scheidet sich der Aether mit gelber Färbung ab, während die wässerige Schicht roth-gelb oder roth gefärbt erscheint.

Wenn also jemals aus der durch Einwirkung von Salpetersäure und alkoholischer Kalilauge entstehenden Färbung Zweifel entstehen können, ob Atropin oder Strychnin vorliegt, so giebt es eine Reihe von weiteren Reactionen, die die Unterscheidung der beiden Alkaloïde ermöglichen.

Strychnin soll bekanntlich in Leichen höchstens 4 Wochen nach dem Tode noch nachweisbar sein. W. A. Noyes[1]) hat indessen in dem Magen und der Leber eines durch Strychnin vergifteten Kindes, 308 Tage nach der Beerdigung die Anwesenheit von Strychnin in bekannter Weise ermittelt und etwa 2 mg erhalten, womit die Vergiftung und Tödtung eines Frosches als physiologischer Beweis für die Identität des Strychnins ausgeführt werden konnte.

Ueber die Diagnose der rothen Blutkörperchen in alten Blutflecken; von H. Tamassin[2]).

Zur *Untersuchung von Blut in gerichtlichen Fällen*; von C. B. Niederstadt[3]). Die rothen Menschenblutkörperchen sind dünne,

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1894, Febr. 2) Med.-chir. Rundschau 1894, 71; Apoth. Ztg. 1894, 399. 3) Friedrich's Bl. für ger. Med. 45, 1894, Heft 2.

kreisrunde, kernlose Scheiben mit einem mittleren Durchmesser von $^1/_{126}$ mm, welche sich nach dem Verlassen der Adern geldrollenartig aneinanderlegen. Um aus sehr kleinen Blutmengen die Teichmann'schen Krystalle zu erhalten, reibt man das trockene Blut auf einem Objectträger mit einem Körnchen Kochsalz an, fügt einen Tropfen Eisessig zu, bedeckt mit einem Deckgläschen, erwärmt auf 70° und lässt dann freiwillig verdunsten, worauf die braunen Häminkrystalle sichtbar werden.

Bei Gegenwart von Eisenrost befeuchtet man den Fleck mit Kalilauge, sucht ihn loszukratzen, spült in ein Porcellanschälchen, wäscht durch Dekantation mehrmals nach, übergiesst nach dem Ablaufen des Wassers die rückständige schwarzbraune Substanz mit einigen Tropfen Ammoniumsulfid und erwärmt gelinde unter Rühren mit einem Glasstabe. Ein Tropfen wird darauf auf einem Objectträger eindunsten gelassen, mit Essigsäure versetzt, und durch langsames Erwärmen wieder zum Abdunsten gebracht, worauf die Hämidinkrystalle als braune, gestreckte rhombische Tafeln mit einer farblosen Partie sichtbar werden.

Untersuchung auf Ptomaine aus Veranlassung einer Fleischvergiftung; von A. H. Pareau und J. J. Hofmann [1]).

Beiträge zur *Kenntniss des Schlangengiftes* lieferte A. Calmette [2]). In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen hat Verf. mit dem Gifte von Naja tripudians., von der Tiger- und schwarzen Schlange (Hyplocephalus curtis et pseudechis porphyriacus) und der französischen Viper (Pelias berus) Versuche angestellt und u. A. die Toxicität, sowie das Verhalten des Schlangengiftes gegen Hitze und chemische Agentien geprüft.

---

1) Apoth. Ztg. 1894, 574. 2) Durch Chem. Centralbl. 1894, 158; Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1894, 487.

Litteratur und Kritik.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Americ. Chemical Journal.
5. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
6. The Analyst.
7. The Americ. Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annali di chimica e di Farmacologia.
10. Annales de chimie et de physique.
11. Justus Liebig's Annalen d. Chemie.
12. Apothekerzeitung mit Beilage: Repertorium der Pharmacie.
13. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
14. Archiv für Hygiene.
15. Archiv der Pharmacie.
16. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
17. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
18. Berichte der Pharmaceut. Gesellschaft.
19. Berliner Klinische Wochenschrift.
20. Bolettino chimico-farmaceutico, Milano.
21. Botanische Zeitung.
22. British Medical Journal.
23. Bulletin of Pharmacy.
24. Bulletin Commercial, l'annexe de l'Union pharm.
25. Bulletin de la société chimique de Paris.
26. Bulletin de la société royale de Pharmacie.
27. Bulletin de la société des Médicin. et des Naturalistes de Jassy.
28. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
29. Centralblatt f. d. Medicinischen Wissenschaften.
30. Chemical News.
31. Chemiker Zeitung.
32. Chemisches Centralblatt.
33. Chemische Industrie.
34. Chemisch technischer Centralanzeiger.
35. Chemist and Druggist.
36. Comptes rendus.
37. Czasopismo towarzystwaapté Karck.
38. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
39. Deutsche botan. Monatsschrift.
40. Deutsche Chemiker Zeitung.
41. Deutsche Medicinal-Zeitung.
42. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
43. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
44. Dingl. Polytechn. Journal.
45. Druggists Bulletin.
46. Druggists Circular.
47. Farmaceutisk Tidskrift.
48. Farmacista Italiano.
49. Flora.
50. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.
51. Fortschritte der Medicin.
52. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
53. Gazetta chimica Italiana.
54. Giornale di Farmacia, di Chim. etc.
55. Jahrbücher f. wissensch. Botanik.
56. Industrieblätter.
57. Internation. pharmac. General-Anzeiger.
58. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
59. Journal de Pharmacie d'Anvers.
60. Journ. de Pharmacie et de Chim.
61. Journal de Pharmacologie.
62. Journal für practische Chemie.
63. Maandblad uitgegeven door de vereeniging tegen de Kwak-Zalvery, Amsterdam.

64. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
65. Medicinische Neuigkeiten.
66. Milchzeitung.
67. Mittheilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten.
68. Monatshefte für Chemie.
69. Monatshefte f. prakt. Dermatologie.
70. Moniteur scientifique.
71. Münchener medicinische Wochenschrift.
72. Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie.
73. New Idea.
74. L'Orosi.
75. The Pacific Record.
76. Petit Moniteur de la Pharmacie.
77. Pharmaceutische Wochenschrift.
78. Pharmaceutische Centralhalle.
79. Pharmaceutical Era.
80. Pharmaceutical Journal and Transactions.
81. Pharmaceutische Post.
82. Pharmaceutische Presse.
83. Pharmaceutical Record.
84. Pharmaceutische Rundschau, New-York.
85. Pharmaceutisch Weekblad.
86. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
87. Pharmakology of the newer materia medica.
88. Polytechnisches Notizblatt.
89. Répertoire de Pharmacie.
90. Revue internationale de Bibliogr. médicale.
91. Revue internationale des falsifications.
92. Revue de Thérapeutique médico-chirurg.
93. Revista di Merciologia, Suppl. al Bollet. farm.
94. Rundschau, Prag.
95. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
96. Süddeutsche Apothekerzeitung.
97. Therapeutische Monatshefte.
98. L'Union pharmaceutique.
99. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh. Amtes.
100. Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medicin.
101. Vierteljahrsschrift üb. d. Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel.
102. Wiener medicinische Blätter.
103. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
104. Zeitschrift für angew. Chemie.
105. Zeitschrift f. analytische Chemie.
106. Zeitschrift f. anorg. Chemie.
107. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
108. Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene u. Waarenkunde.
109. Zeitschrift für physiologische Chemie.
110. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
111. Zeitung, pharmaceutische.

---

b. Einzel-Werke.

Wichtigere im Jahre 1894 erschienene Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmaceut. Wissenschaften.)

Ahrens, F. B., Dr., Privatdocent in Breslau. *Organische Chemie für Aerzte.* Ferd. Enke, Stuttgart 1894.

Annato, Charles u. Grützmann, R. *Branntweinhaltige Heilmittel in steueramtlicher Beziehung.* Louis Mosche, Magdeburg 1894.

Arnold, Carl, Prof. Dr. *Repetitorium der Chemie.* Leopold Voss, Hamburg und Leipzig 1894.

Atlas der officinellen Pflanzen. 2. Auflage. Dr. O. Berg und C. F. Schmidt. Herausgegeben durch Dr. Arthur Meyer und Dr. K. Schumann. B. A. Felix, Leipzig. Lfg. 9—12.

Bardeleben, Paul. *Kurzes Repetitorium der offic. Pflanzen und Pflanzenfamilien.* Selbstverlag. Tilsit 1893.

Blücher, H. A. *Die Analyse der Biere, Spirituosen und des Essigs.* Max Brunnemann, Cassel 1894.

Blücher, H. A. *Die Analyse der Weine, Verschnittweine, Süssweine, Obstweine, Schaumweine und Beerenobstweine.* Max Brunnemann, Cassel 1894.

Bocquillon-Limousin, Henri. *Formulaire des Alcaloides et des Glucosides.* J. B. Baillère fils, Paris 1894.

Böttger, H., Dr. *Die preussischen Apothekengesetze mit Einschluss der reichsgesetzlichen Bestimmungen über den Betrieb des Apothekergewerbes.* Jul. Springer, Berlin 1894.

Böttger, H., Dr. und Fischer, B., Dr. *Pharmaceut. Kalender 1895.* Jul. Springer, Berlin 1895.

Brestowski, A. *Handwörterbuch der Pharmacie.* W. Braumüller, Wien und Leipzig.

Bujard, Alfons, Dr., und Baier, Eduard, Dr., Chemiker am städt. Laboratorium in Stuttgart. *Hülfsbuch für Nahrungsmittelchemiker.* Jul. Springer, Berlin 1894.

Capaun-Karlowa, C. F. *Chemisch-technische Specialitäten und Geheimnisse.* A. Hartleben, Wien 1894.

Daiber, Albert, Dr., Zürich. *Chemie und Mikroskopie des Harnes.* Gust. Fischer, Jena 1894.

Dammer, O., Dr. *Handbuch der anorganischen Chemie.* III. Bde. Friedr. Enke, Stuttgart 1892—94.

Dieterich, Eugen. *Neues pharmaceut. Manual.* VI. Aufl. Jul. Springer, Berlin 1894.

Dragendorff, G., Dr. *Die gerichtl.-chem. Ermittelung von Giften.* 4. Aufl. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen.

Dünnenberger, C., Dr., Apotheker, Zürich. *Chem. Reagentien und Reactionen.* Orell Füssli, Zürich 1894.

Durst, Adolf, Dr. *Grundzüge der Arzneidosenlehre.* Seitz und Schauer, München 1895.

Ephraim, Julius, Dr., Leipzig. *Bibliothek für Nahrungsmittelchemiker.* Arthur Meiner, Leipzig 1894.

Erdmann, Hugo, Dr. *Anleitung zur Darstellung organischer chemischer Präparate.* Fr. Enke, Stuttgart 1894.

Feldhaus, Sigism., pharmaceut. Assessor am kgl. Medicinalcollegium der Prov. Westfalen. *Die Apothekengesetze in Preussen, zusammengestellt für Apotheker, Revisoren, Physiker und Studirende der Pharmacie.* Coppenrath, Münster 1894.

Fischer, Bernh., Dr. *Lehrbuch der Chemie für Pharmaceuten.* Ferd. Enke, Stuttgart 1895.

Flückiger, F. A. *Grundriss der Pharmakognosie.* R. Gärtner, Berlin 1894.

Fränkel, Heinr., Dr. *Der Kampf gegen die Margarine.* R. Wagner Sohn, Weimar 1894.

Fresenius, Remigius, Geh. Rath., Prof. Dr. *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.* XVI. Aufl. Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

Friedheim, Carl, Dr. *Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse.* VIII. Auflage, Carl Habel, Berlin 1894.

Geissler, Ewald, Dr., Professor und Apotheker an der thierärztl. Hochschule in Dresden. *Grundriss der pharmaceut. Maassanalyse.* J. Springer, Berlin 1894.

Gesundheitsamt, kaiserl. *Gesundheitsbüchlein, gemeinfassliche Anleitung zur Gesundheitspflege.* J. Springer, Berlin 1894.

Guttmann, S., Geh. San.-Rath, Dr., Berlin. *Dr. Paul Börners Reichsmedicinalkalender für Deutschland für 1894.* Georg Thieme, Leipzig.

Heger, Hans, Dr. *Pharmaceutischer Almanach.* Moritz Perles, Wien 1895.

Holfert, Thoms, Mylius, Jordan. *Schule der Pharmacie.* V. Bde. J. Springer, Berlin 1894.

Knuth, Paul, Dr. *Grundriss der Blüthenbiologie.* Lipsius u. Fischer, Kiel und Leipzig 1894.

Kobert, R., Prof. Dr. *Historische Studien aus dem pharmakologischen Institute der Universität Dorpat.* IV. Th. Tausch und Grosse, Halle a. S. 1894.

Kobert, Rud., Prof. Dr. *Kompendium der prakt. Toxikologie.* Ferd. Enke, Stuttgart 1894.

Lewin, L., Dr. *Die Pfeilgifte.* I. Th. Berlin 1894.

Loebel, Arthur, Dr. *Kosmetische Winke für die Pflege der Haut, der Haare und des Mundes.* M. Breitenstein, Leipzig und Wien 1894.

Marshall, William. *Neueröffnetes, wundersames Arzneikästlein.* A. Twietmeyer, Leipzig 1894.

Mayrhofer, J., Dr. *Instrumente und Apparate zur Nahrungsmitteluntersuchung.* Ambrosius Barth, Leipzig 1894.

Medicus, Ludw., Dr., a. o. Professor a. d. Universität Würzburg. *Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse.* VI. VII. Auflage. H. Laupp, Tübingen 1894.

Meyer, Richard. *Jahrbuch der Chemie.* Vieweg & Sohn, Braunschweig 1894.

Müller, Georg, Prof. Dr. *Pharmacologie für Thierärzte.* G. Schönfeld, Dresden 1894.

Niemann, F., Dr. *Die wichtigsten Verfälschungen der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel und deren Nachweis.* Jäger, Frankfurt a. M.

Ohlmüller, W., Reg.-Rath, Dr., Privatdocent a. d. Universität Berlin und Mitglied des kaiserl. Gesundheitsamtes. *Die Untersuchung des Wassers.* J. Springer, Berlin 1894.

Peckolt, Th. G., *Historia das plantas medicinaes et uteis do Brazil.* Rio da Janeiro 1893.

Pfitzer, E., Prof. *Uebersicht des natürl. Systems der Pflanzen.* Karl Winter, Heidelberg 1894.

Pistor, M., Dr., Geh. Med.-Rath. *Das Apothekenwesen in Preussen nach deutschem Reichs- und preussischem Landesrecht.* Rich. Schoetz, Berlin 1894.

Prantl, *Lehrbuch der Botanik*, herausgegeben von Dr. Ferd. Pax, Prof. der Botanik in Breslau. IX. Aufl. Wilh. Engelmann, Leipzig.

Reber, B. *Gallerie hervorragender Therapeutiker und Pharmakognosten.* Genf 1894. Lfg. 7—12.

Roscoë, H. E., Classen, Alex., *Roscoë-Schorlemmer's kurzes Lehrbuch der Chemie.* Vieweg & Sohn, Braunschweig 1894.

Rupp, Gustav, Laboratoriumsvorstand der grossherzogl. bad. Lebensmittel-Prüfungsstation der techn. Hochschule Karlsruhe. *Die Untersuchung von Nahrungs-, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen.* Carl Winter, Heidelberg 1894.

Sadtler, Samuel P., Dr., Prof. a. d. Universität Philadelphia. *Handbuch der organisch-technischen Chemie zum Gebrauche für Fabrikanten, Chemiker und alle, in der chem. Industrie Beschäftigten.* Arthur Meiner, Leipzig 1894.

Salzmann, Dr., Korpsstabsapotheker des Gardekorps. *Der Dienst des deutschen Apothekers im Heer und in der Marine.* E. S. Mittler & Sohn, Berlin 1894.

Schmidt, Apotheker in Beerfelden i. O. *Die Aufgaben der Apothekergehilfenprüfung.* Fr. Enke, Stuttgart.

Seiler, Friedr., Kantonschemiker in Lausanne. *Zusammenstellung der Analysen von Schweizerischen Weinen reeller Herkunft.* Fr. Semminger, Bern 1894.

Stiefel, H. C., Dr. *Das Raffinieren des Weinsteines und die Darstellung der Weinsteinsäure.* H. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig.

Thoms, Herm., Dr., Berlin. *Die Arzneimittel der organ. Chemie.* J. Springer, Berlin 1894.

Tschirch, A., Dr. und Oesterle, O., Dr. *Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde.* T. O. Weigel Nachfolger, Leipzig. Lfg. 5—8.

Vorschriften zur gleichheitlichen Darstellung pharmaceutischer Zubereitungen vom Verein der Apotheker Münchens. Dr. Wild, München 1893.

---

c. Kritik.

Das Apothekenwesen in Preussen nach deutschem Reichs- und preussischem Landrecht. Unter Benutzung amtlicher Quellen bearbeitet von Dr. M. Pistor, Geh. Med.-Rath und vortrag. Rath im Königl. Ministerium der geistl., Unterr.- und Med.-Angelegenheiten. Berlin 1894.

Das vorliegende Werk erscheint zu einer Zeit, da man im Begriffe steht, das ganze Apothekerwesen einer Reform zu unterziehen und die ein leitenden Schritte dazu gethan hat. Die Einleitung bringt das Medicinaledict vom J. 1725, die Bestimmungen der Reichsgewerbeordnung (1883) und die Rev. Apoth.-Ordnung vom J. 1801. In fünf Abschnitten behandelt dann der Verf. die Apotheke als solche und die Ausbildung des Apothekers, die Einrichtung und den Betrieb, die Beaufsichtigung und die Revision der Apotheken, die persönlichen Verhältnisse des Apothekers, d. h. seine Stellung als Bürger im Staats- und Gemeindeleben und als Fachmann in Ausübung der ihm obliegenden Thätigkeit, endlich den Verkehr mit Arzneimitteln ausserhalb der Apotheken, also in den Drogenhandlungen. Eine vorangeschickte chronologische Nachweisung erleichtert das Auffinden gesuchter einschlägiger Verfügungen und Erlasse.

Der Werth und die Bedeutung des Buches für den Fachmann liegen auf der Hand, werden aber erhöht dadurch, dass der Verfasser an der Spitze der preussischen Medicinalverwaltung steht und somit nicht allein die in amtlichen Blättern veröffentlichten, sondern auch die nur in öffentlichen und privaten Sammlungen niedergelegten Bestimmungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen am besten in der Lage war. Das Buch ist mit grossem Fleiss ausgearbeitet und wird sicherlich mit grossem Nutzen Verwendung finden.

Lehrbuch der Pharmakologie für Thierärzte. Auf Grundlage des Arzneibuches für das Deutsche Reich und der Pharmacopoea austriaca, sowie mit Berücksichtigung der Pharmakognosie, pharmazeutischen Chemie und Toxikologie bearbeitet von Dr. G. Müller, Professor an der thierärztlichen Hochschule zu Dresden. Dresden 1894.

Das ganze Werk zerfällt in einen allgemeinen und speciellen Theil. Im ersteren spricht der Verfasser von der Wirkung der Arzneimittel überhaupt und in einem Anhange von den Vergiftungen, ihrer Erkennung und Behandlung; im zweiten Theile behandelt er in 22 Kapiteln die Mittel selbst nach ihren Wirkungen als Protectiva, Saccharina, Amara, Stomachica, Epispastica, Caustica etc. Die Drogen und Präparate werden ausreichend beschrieben, wobei zahlreiche recht gute Abbildungen das Verständniss erleichtern. Bei den stark wirkenden und giftigen Chemikalien werden die Prüfungen nach dem deutschen Arzneibuche III angegeben; dieselben hätten, da die Thierärzte Selbstdispensirrecht haben, auch bei manchen anderen, z. B. Bismut. subnitr. und subgallic. nicht fehlen sollen. Die Serumtherapie ist nicht berücksichtigt. In einem Anhange finden sich die Tabellen der Gifte und Separanda für Deutschland und Oesterreich, sowie die Arzneitaxen Preussens und der Nachbarstaaten. Ein therapeutisches und alphabetisches Register erleichtert das Nachschlagen. Das Buch empfiehlt sich durch übersichtliche Ordnung und knappe, dabei klare Ausdrucksweise und wird den

Studirenden als Leitfaden, dem practischen Veterinärarzte zum Nachschlagen eine willkommene Gabe sein.

Historische Studien aus dem Pharmakologischen Institute der Kais. Universität Dorpat. Herausgegeben von Dr. R. Kobert, Prof. d. Gesch. d. Medicin und d. Pharmakologie. Halle a. S. 1894.

Der vierte Band dieser Studien enthält zwei Arbeiten; die erste „Weitere Studien über Volksheilmittel verschiedener in Russland lebender Völkerschaften" ist eine Fortsetzung der im ersten Bande begonnenen Arbeit von W. Demitsch über russische Volksmedicin. Es werden 74 Pflanzen behandelt, dazu kommt eine grosse Zahl mineralischer Mittel nebst zehn aus dem Mineralreiche und zum Schluss ein Kapitel über Einsalzen (Einreiben und Bestreuen mit Salz, Einlegen des ganzen Körpers in Salz) der Kinder. Durch den begleitenden Hinweis auf den Gebrauch und die Anwendung der Mittel bei den alten Völkern, besonders bei den Deutschen, sehen wir, dass selbst nach zwei Jahrtausenden in der Volksmedicin eine wunderbare Uebereinstimmung herrscht (man vergleiche den Gebrauch der Thierheilmittel in der Physica der h. Hildegard im 11. Jahrh.).

Die zweite Abhandlung giebt ein vollständiges, abgerundetes Bild der lettischen Volksmedicin. Der Verfasser J. Alksnis betitelt sie „Materialien zur lettischen Volksmedicin". Als Mediciner und geborener Lette war er, wie kein anderer, wohl dazu berufen, die in seinem Volke herrschenden Heilgebräuche zu sammeln und durch die Uebersetzung in's Deutsche auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen. Die Arbeit hat dadurch besonderen Werth, dass sie die über viele Jahrhunderte reichenden Ueberlieferungen der uns stammverwandten Letten vor der fortschreitenden Russificirung rettet. Beide unter Leitung des Dorpater Gelehrten ausgeführten Arbeiten bekunden reiches historisches Wissen und eminenten Fleiss, sie bilden eine werthvolle Bereicherung der medicinischen und ethnologischen Litteratur. Ein umfassendes Sachregister bildet den Schluss des vierten Bandes.

Handwörterbuch der Pharmacie. Practisches Handbuch für Apotheker, Aerzte, Medicinalbeamte und Drogisten. Unter Mitwirkung etc. herausgegeben von A. Brestowski. Wien und Leipzig 1893.

Vor uns liegt die 13.—20. Lieferung (von Lab bis Schwefelsäure) dieses in so grossem Stil unternommenen Werkes. Es bestätigt in dieser weiteren Folge die bei seinem Erscheinen an dasselbe geknüpften Voraussetzungen, ein mit Sorgfalt durchgearbeitetes Hand- und Nachschlagebuch für Apotheker, Aerzte u. s. w. Namentlich die ersteren finden Aufklärungen in allen Fragen, welche in naher und entfernter Beziehung zum Fache stehen.

Handbuch der allgemeinen Pharmakologie und Therapie von Prof. Dr. T. Lauder Brunton. Uebersetzt nach der dritten englischen Ausgabe von Dr. J. Zechmeister, Kgl. Bezirksarzt in Landau a. d. J. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. O. Liebreich. Mit 167 Abbildungen. Leipzig 1893.

Schon seit langer Zeit hat die innere Medicin ihr Hauptstreben darauf gerichtet, zu erkennen, wie die Arzneimittel auf den Organismus und auf seine einzelnen Theile einwirken, welche Wechselwirkungen zwischen dem Arzneimittel — bei seiner oft im Körper stattfindenden Zersetzung — und den einzelnen Theilen des Organismus hervorgerufen werden. Während die empirische Heilmethode die Mittel auf gut Glück und auf Grund der Erfahrung ihrer Wirkung anwendet, sucht die rationelle Therapie, gestützt auf die durch die Physiologie und besonders die Pharmakologie, bei der die Chemie und Physik eine nicht unbedeutende Rolle spielen, gewonnenen Kenntnisse einestheils die pathologischen Bedingungen der Krankheit, anderntheils die Wirkungen der Mittel zu erforschen.

Unter Benutzung eines grossen Litteraturmaterials und klinischer Erfahrungen löst der Verfasser seine Aufgabe. Er giebt zunächst den Zusammenhang der chemischen Constitution der Mittel mit ihrer physiologischen Wirkung an, sowie die Umstände, welche die Wirkung beeinflussen, sodann

die Wirkung der Arzneistoffe selbst auf die einzelnen Bestandtheile und Organe des Körpers. Dann folgen die Anwendungsmethoden der Mittel, die Gegengifte (Antagonismus der Arzneistoffe) und die Dosirung. Ein Anhang spricht über den todten Raum, d. h. den von O. Liebreich so benannten Raum in Flüssigkeiten, in welchem beim Zusammenbringen gelöster Substanzen keine Reaction stattfindet.

Der Text wird durch zahlreiche Abbildungen erläutert. Ein Register vervollständigt das Buch. Dasselbe ist als eine werthvolle Bereicherung der pharmakologischen und therapeutischen Litteratur zu betrachten und wird dem practischen Arzte vorzügliche Dienste leisten.

Katechismus der Stöchiometrie, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Bedürfnisse der Studirenden der Pharmacie, Medicin und Technik bearbeitet von Albert u. Hermann Frickhinger. Sechste Auflage. München 1895.

Die Verfasser lassen ihr Werkchen, wenn auch in schlichtem Gewande, als Jubiläumsauflage erscheinen, da die erste Auflage in das Jahr 1844 fällt; die ursprüngliche katachetische, jetzt nicht mehr gebräuchliche Form ist beibehalten.

Eine Reihe von Fragen beschäftigt sich zunächst mit der Lehre von den Brüchen und Proportionen, um die Berechnungen der chemischen Gleichungen zu erleichtern, dann folgen solche, die den allgemeinen Theil der Chemie behandeln, an welche die stöchiometrischen Berechnungen mit zahlreichen Beispielen sich anschliessen, unter letzteren befinden sich auch die Präparate des Deutschen Arzneibuches. Zum Schluss ist nochmals die Rede vom Atom-, Molekül- und Aequivalentgewicht, vom periodischen System, von den Verbindungen der Elemente zu Basen, Säuren und Salzen und von der atomitischen Theorie. Wie man sieht, ist die ganze Materie eigenthümlich geordnet; die Antworten sind übrigens klar und präcis bei allerdings häufiger Wiederholung. Statt „chemischer und symbolischer Aetiologie“ wäre besser ein dem Anfänger verständlicher deutscher Ausdruck gewählt, ebenso hätten die unter No. 35 und 36 aufgeführten Bezeichnungen und Abkürzungen, als $\overset{''}{C}$ Kohlendisulfid, $\ddot{S}$ Schwefeldioxyd, Fo Ameisensäure als überflüssig und unzeitgemäss wegbleiben können. Ein Register erleichtert den Gebrauch des Buches.

Lehrbuch der maassanalytischen Methoden des Deutschen Arzneibuches. Zum Gebrauch der Eleven der Pharmacie von Dr. E. Prollius, Apotheker in Parchim. Göttingen 1894.

Das Büchelchen soll den Anfänger mit dem Wesen und der Ausführung der Maassanalyse bekannt machen. In der Einleitung oder dem allgemeinen Theile werden die chemischen Begriffe erklärt und an Beispielen erläutert, im zweiten werden nach Angabe allgemeiner Regeln für die Ausführung der Analyse die einzelnen Untersuchungsmethoden — Acidimetrie, Alkalimetrie, Jodometrie, Fällungsanalyse — auf die Präparate des Deutschen Arzneibuches angewendet.

Warum werden die Formeln bald $AgNO_3$ bald NO_3Ag geschrieben? Einen Anfänger kann dies nur verwirren. Sonst zeichnet sich die Arbeit durch Klarheit und leichte Verständlichkeit aus, so dass der Eleve, wenn er mit den Grundzügen der Chemie bekannt ist, an der Hand dieses Büchelchens leicht im Stande ist, die maassanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches auszuführen.

Chemie, anorganischer Theil von Dr. Jos. Klein.

Ein Theil der Sammlung Göschen führt den Titel: Kleine wissenschaftliche Bibliothek in 9 Bändchen. Im 7. Bändchen behandelt Dr. Klein die anorganische Chemie. Nach einer kurzen Einleitung folgt unter der Ueberschrift: „Chemische Theorie“ alles das, was man sonst als allgemeinen Theil der Chemie bezeichnet. Dann werden die Metalloïde und Metalle nebst ihren Verbindungen besprocben, worauf ein Anhang über das Wesen der Elektrolyse, Spektralanalyse und qualitativen Analyse den Schluss bildet.

Kurz und doch verständlich werden die einzelnen Körper beschrieben, so dass das Ganze den Namen einer populären Darstellung verdient. Ein ausführliches Register erleichtert den Gebrauch des Büchelchens.

Die Pfeilgifte. Historische und experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. L. Lewin. Berlin 1894.

In dieser höchst interessanten Schrift veröffentlicht der Verfasser alles, was bis jetzt über die Pfeilgifte, diese schreckliche Waffe des Menschen gegen Mensch und Thier, bekannt ist. Nach einer kurzen Darlegung der Geschichte der Pfeilgifte werden die einzelnen Substanzen, wie sie bei den verschiedenen Völkerschaften in Europa, Afrika, Asien, in der australischen Inselwelt, in Amerika und Australien zur Verwendung gekommen sind und noch kommen, beschrieben, es wird theils nach früheren, theils, wo das Material ausreichend war, nach eigenen Untersuchungen die chemische Zusammensetzung und die Wirkung angegeben bezw. durch Versuche auf den Thierorganismus erforscht. Das Werkchen hat nicht allein ein theoretisches Interesse für die Medicin, Pharmacie, Chemie und Ethnologie, sondern es verdient von praktischer Seite alle Beachtung, indem bei der fortschreitenden Colonisation im Zusammentreffen mit Völkerschaften, welche Giftpfeile versenden, es von der grössten Wichtigkeit ist, diese Gifte, ihre Wirkung zu kennen, um an der Hand der Toxikologie und Pharmakologie ihrer Schädlichkeit entgegen wirken zu können. Ein ausführliches Register bildet den Schluss des Buches.

Die Apotheken-Buchführung von Dr. G. Hartmann, Med. Assessor und Besitzer der Hofapotheke in Magdeburg. Wien und Leipzig 1895. Zweite Auflage.

Der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gestellt, auf Grund der sogen. doppelten oder italienischen Buchführung für den Apotheker eine seinen Geschäftsverhältnissen durchaus angepasste Buchführung zu schaffen und zwar an der Hand eines der Wirklichkeit entnommenen Beispiels einer einjährigen Buchführung. Dieselbe war und ist ein dringendes Bedürfniss, namentlich zur Jetztzeit, wo der Apotheker durch die Verhältnisse von aussen gezwungen wird, der kaufmännischen Seite des Faches mehr Rechnung zu tragen. Sie ermöglicht es, nicht allein zu jeder Zeit eine klare Einsicht und Uebersicht der Geschäfts- und Vermögensverhältnisse zu geben, sondern sie bietet bei Käufern und Verkäufern die allein richtige Unterlage, da man leider von der Rentabilität der Apotheken eine falsche, viel zu optimistische Meinung hat. In der zweiten Auflage hat der Verfasser die neuen Steuergesetze berücksichtigt und in einem Nachwort die Anleitung zur Selbsteinschätzung gegeben. Das Nothwendigwerden einer zweiten Auflage ist der beste Beweis, dass sich das Werkchen bewährt hat.

Handbuch der anorganischen Chemie. Unter Mitwirkung von Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeise. herausgegeben von Dr. O. Dammer. Drei Bände. Stuttgart 1894.

Dieses gross angelegte Werk, dessen I. Band bei seinem Erscheinen in den Jahresberichten bereits gewürdigt ist, liegt nun fertig vor. Es lässt sich nicht leugnen, dass in der letzten Zeit die organische, die synthetische Chemie eine bedeutendere Entwickelung erfahren, demgemäss auch ihre Litteratur an Umfang und Reichhaltigkeit mehr zugenommen hat, als die anorganische. Es ist daher mit Freude zu begrüssen, dass der letzteren wieder erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet ist. Der Verfasser hat es unternommen, mit einer Reihe hervorragender Chemiker ein grösseres Handbuch zu schaffen, welches dem Handbuche der organischen Chemie von Bilstein an die Seite zu setzen ist.

Der allgemeine Theil, die physikalische Chemie, ist auf 358 Seiten, also in grosser Ausführlichkeit von Prof. Nernst verfasst, in die Bearbeitung des speciellen Theils haben sich die übrigen Herren getheilt und zwar unter Berücksichtigung und specieller Bezeichnung einer ausgedehnten Litteratur.

Die Elemente, geordnet nach dem natürlichen oder periodischen System, werden in der Weise abgehandelt, dass Vorkommen, Darstellung, Bildungsweise, dann die Eigenschaften (physikalischen Eigenschaften und chemisches Verhalten), Verbindungen, Erkennung und Nachweis und endlich die Anwendung besprochen werden. Bei den Verbindungen sind auch die der organischen Chemie angehörigen Zusammensetzungen, z. B. beim Kohlenstoff die Kohlenwasserstoffe (Methan, Aethan, Acetylen), beim Eisen die Cyanverbindungen in den Bereich der Abhandlung gezogen. In knapper Form und klarer Darstellungsweise giebt so das Werk eine vollständige Uebersicht der anorganischen Chemie; ausser dem, jedem Bande zugetheilten Inhaltsregister ist dem dritten Bande eine synchronistische Zusammenstellung von 54 chemischen Zeitschriften beigefügt, welche das Auffinden der citirten Originalarbeiten ermöglicht.

Jedem theoretischen und praktischen Chemiker wird das Dammer'sche Handbuch ein willkommener und nicht versagender Rathgeber sein.

Reactionen und Reagentien. Ein Handbuch für Aerzte, Analytiker, Apotheker und Chemiker von K. Schneller, Apotheker. Eichstädt 1894.

Das Buch bildet in zwei Bänden eine Sammlung von Reagentien und Reactionen, welche im I. Bande so zusammengestellt sind, dass die zu untersuchenden Körper und die Reagentien sowie die Autoren der letzteren in alphabetischer Ordnung promiscue aufgeführt sind, während im II. Bande die zu untersuchenden Substanzen vorangestellt und die Autorennamen dann beigefügt werden, mit häufiger Angabe der Litteratur. Mit grosser Sorgfalt und vielem Fleisse hat Verfasser seine Aufgabe gelöst, so dass das Buch bei seiner knappen Ausdrucksweise und handlichen Form ein bequemes und hülfreiches Nachschlagebuch ist nicht allein für Apotheker, sondern auch für die anderen Kreise, denen es mitbestimmt ist. Ein ausführliches Register erleichtert das Aufsuchen.

Einführung in das Studium der qualitativen Analyse von C. Friedheim, Dr. phil., Privatdocent an der Universität Berlin. Achte gänzlich umgearbeitete Auflage. Berlin 1894.

Die vorliegende Arbeit ist eine Umarbeitung des vortrefflichen Rammelsberg'schen Leitfadens. Das ganze Werk kann man in zwei Abtheilungen trennen, in der ersten werden, nach einer kurzen Belehrung über die Ausführung qualitativer Analysen, über die Eintheilung der Elemente (in Metalloïde und Metalle) und ihre Gruppen, die Elemente besprochen. In kurzen Zügen werden die Eigenschaften derselben, ihre Verbindungen, ihr Verhalten zu den verschiedenen Reagentien angegeben, die dabei entstehenden Zersetzungen und Umsetzungen durch Formeln erläutert. Dieser Theil ist dem Privatstudium gewidmet, um eine gewisse Sicherheit und theoretische Kenntniss der Elemente zu gewinnen. Der zweite Theil, „Anwendungen" benannt, bezeichnet den Gang der eigentlichen Untersuchung. In einem Anhange werden die Reagentien aufgezählt; ein ausführliches Register erleichtert das Nachschlagen.

Das Buch ist dem Anfänger ein sicherer Leitfaden bei Ausführung der qualitativen Analyse.

Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. Bearbeitet von Dr. G. Walter und Dr. A. Gärtner. Vierte vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage mit 40 Holzstichen und 10 chromolithographischen Tafeln. Braunschweig bei Friedr. Vieweg & Sohn, 1895. 24 Mark.

W. Kubel's Anleitung zur Untersuchung von Wasser erschien zuerst im Jahre 1866, fast zehn Jahre später in zweiter Auflage, bearbeitet von Ferdinand Tiemann. Von diesen beiden Auflagen unterschied sich die dritte, Ende der 80iger Jahre ausgegebene Auflage durch den stattlichen Umfang von 705 Seiten (gegenüber 184 Seiten) und einem von Prof. Gärtner in Jena bearbeiteten ausführlichen bacteriologischen Theil. In der jetzt vorliegenden 4ten Auflage repräsentirt sich uns das allseitig beliebte Buch als „Hand-

buch", in welchem der chemische Theil an Stelle von Tiemann durch Dr. G. Walter in Freiburg eine sachgemässe Bearbeitung erfahren hat. In dem Werke sind alle neuen Erscheinungen auf den in Betracht kommenden Gebieten berücksichtigt, und hat namentlich auch die „Beurtheilung der Wässer" eine unseren heutigen Anschauungen entsprechende Umarbeitung erfahren. Berücksichtigung haben auch die Beurtheilung der künstlichen und natürlichen Mineralwässer, sowie die Frage der Verunreinigung der öffentlichen Gewässer in eingehender Weise gefunden. Das musterhafte Werk ist daher in seinem neuen Gewande mehr wie bisher noch berufen, einen vorzüglichen Rathgeber für die Untersuchung und Beurtheilung des Wassers zu sein.

Zusammenstellung der Resultate der Analysen von schweizerischen Weinen von reeller Herkunft. Veröffentlicht auf Veranlassung der schweizerischen Gesellschaft chemischer Analytiker von F. Seiler. Bern 1894.

Das Schriftchen giebt in französischer und deutscher Sprache, nach einer Bemerkung über die Bedeutung und Verbreitung des Weinbaues in der Schweiz, die Analysen von Weinen, welche in 20 Kantonen der Schweiz gewachsen sind. Die von verschiedenen Chemikern ausgeführten Untersuchungen erstrecken sich auf specif. Gewicht, Alkoholgehalt, Extractgehalt, Mineralbestandtheile, Schwefelsäure (auf K_2SO_4 berechnet), Zucker, flüchtige Säure (als Essigsäure), Glycerin, freie Weinsäure, Weinstein, Natriumchlorid, Phosphorsäure und schweflige Säure, sind also sehr eingehend und genau. Das Hauptinteresse liegt wohl auf schweizerischer Seite, da die Weine wenig zur Versendung kommen.

Chemische Reagentien und Reactionen von Dr. C. Dünnenberger, Apotheker. Zürich 1894.

Eine grosse Zahl Reagentien im chemisch-analytischen Verfahren ist nicht sachlich benannt, sondern nur nach dem Autor bezeichnet und bekannt. Manche von diesen sind beim häufigen Vorkommen und Gebrauch geläufig geworden, wie Bettendorf's Reagens, Fehling's Lösung, bei den meisten ist aber durch den Autornamen die Zusammensetzung des Reagens oder die Reaction dem Chemiker nicht gegenwärtig. Der Verfasser hat es unternommen, alle hierher gehörigen Reagentien und Reactionen dem Alphabet nach zusammenzutragen, ihre Zahl ist vorläufig 350. Ein ebenfalls alphabetisch geordneter Index zählt die Stoffe auf, für welche Reagentien bezw. Reactionen angegeben sind, und verweist auf die betr. Nummern.

Das Büchelchen bildet so ein werthvolles und willkommenes Nachschlage- und Hülfsbuch für den Chemiker und Apotheker.

Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde von Dr. A. Tschirch und Dr. O. Oesterle. Leipzig, T. O. Weigel Nachfolger. Von diesem Werke sind nach der letzten Ankündigung im Jahresberichte für 1893 weitere 4 Lieferungen (5—8) erschienen, deren Ausführung das damals über die wissenschaftliche Bedeutung dieses Werkes gesagte vollauf bestätigt.

Atlas der officinellen Pflanzen. 2. verbesserte Auflage von Darstellung und Beschreibung sämmtlicher in der Pharmakopoea borussica aufgeführten officinellen Gewächse von Dr. O. Berg und C. F. Schmidt. Herausgegeben durch Dr. A. Meyer und Dr. K. Schumann. Verlag von Arthur Felix, Leipzig. Lfg. 9—12. Das Werk, von welchem im letzten Jahresberichte Lfg. 7 und 8 besprochen wurden, ist inzwischen um 4 weitere Lieferungen vermehrt, welche sich den früher erschienenen würdig anreihen.

Autoren-Register.

T.

Sach-Register.

D.

H.

L.

N.

O.

Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Unter Mitwirkung von

W. W. Weichelt,

Korps-Stabsapotheker in Koblenz

bearbeitet von

Dr. Heinr. Beckurts,

o. Prof. an d. techn. Hochschule in Braunschweig.

29. Jahrgang, 1894.

(Der ganzen Reihe 54. Jahrgang.)

Göttingen,

Vandenhoeck & Ruprecht.

1895.

Hierzu eine Beilage über

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.**
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)
Soeben erschien:

Ausführliches Lehrbuch der
pharmaceutischen Chemie
bearbeitet von
Dr. Ernst Schmidt,
Geh. Regierungsrath,
o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg.

Zweiter Band. **Organische Chemie.** Dritte vermehrte Auflage. Mit Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh.
Erste Abtheilung. Preis 12 Mark 50 Pf.

Verlag von VANDENHOECK & RUPRECHT in Göttingen.

Soeben ist erschienen
in 4. völlig umgearbeiteter Auflage:

Die
gerichtlich-chemische Ermittelung
von
Giften
in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc.
von
Georg Dragendorff.

Mit in den Text gedruckten Holzschn. u. 1 Tafel der Blutspectra.
1895. Preis 12 Mk. In Lederband 13 Mk. 50 Pf.

Die neue Auflage enthält nicht nur die neuesten Forschungen, sie hat auch hinsichtlich **Anordnung und Übersichtlichkeit** wesentliche Vorzüge vor den früheren Auflagen.

Aus den neuesten Besprechungen:

Die **Zeitschr. f. analyt. Chemie** 1895, Heft 5 schreibt: „Die neue Auflage kann wiederum in ihrer Art als das **leitende Werk** angesehen werden, als welches die früheren Auflagen schon ihrer Zeit unbestritten gegolten haben."

Das **American Journal of Pharmacy** 1895, No. 8 schreibt: „Es giebt vermuthlich **in keiner Sprache ein besseres Werk** über die Chemie der Gifte als dieses, welches nunmehr in 4. Auflage erschienen ist."

Das dänische **Archiv for Pharmaci** 1895, No. 16 nennt Dragendorff's Werk eine „klassische Arbeit".

Q.

R.

S.

T.

X.

Y.

Z.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

Verlag von VANDENHOECK & RUPRECHT in Göttingen.

Commentar

zum Arzneibuch für das Deutsche Reich.

Mit vergleichender Berücksichtigung der früheren deutschen u. a. Pharmakopöen

von

Dr. Bruno Hirsch und **Dr. Alfred Schneider**

2. durch den Commentar zum Nachtrag vermehrte Ausgabe.

1895. geh. 13 Mk., in solidem schönem Lederband 15 Mk. 50 Pf.

Commentar zum Nachtrag allein: geh. 1 M. 20 Pf., geb. 1 Mk. 80 Pf.

Die Verf. haben den Stoff des „Nachtrages zum Arzneibuch“ in derselben Weise und nach denselben Grundsätzen commentirt, wie s. Zt. das Arzneibuch. Eine besonders werthvolle Bereicherung hat der Commentar erfahren bezüglich der Untersuchung und Beurtheilung des Weines, die zum 1. Male durch den Nachtrag vorgeschrieben sind. Der Nachtrag verweist nämlich in der Hauptsache einfach auf das Weingesetz und die dazu ergangenen Ausführungsbestimmungen. Die Verf. dieses Commentars haben es daher mit Recht als nothwendig erachtet, beides im Wortlaut aufzunehmen und auch die betr. Beschlüsse einer im Reichsgesundheitsamte zusammengesetzten Commission anzuschliessen. Wo diese noch Lücken liessen, werden die bezügl. Beschlüsse der bayrischen Chemiker ergänzend eingeschoben, wie auch die neuesten Beschlüsse einer zur Berathung einer Weinstatistik zusammengetretenen Commission aufgenommen sind. So ist damit hier eine für den Apotheker praktisch sehr brauchbare und viel begehrte Zusammenstellung des wichtigen, weit zerstreuten Materials gegeben.

„Es hiesse Wasser ins Meer schöpfen, wollten wir zum Lobe dieses von der Kritik allgemein und bedingungslos als vorzüglich anerkannten Werkes noch etwas hinzufügen. Allen Fachgenossen sei der Hirsch-Schneider'sche Kommentar warm empfohlen.“ (Der Pharmaceut 1891, No. 11.)

In einer vergleichenden Besprechung der zu dem Arzneibuch veröffentlichten Commentare schreibt Prof. Tschirch in der Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1890 No. 53: „Für alle die, welche in einem Commentar das suchen, was der Name andeutet, dürfte der Hirsch-Schneider'sche willkommen sein. Ich empfehle ihn angelegentlichst.“

Universal-Pharmakopöe.

Eine vergleichende Zusammenstellung

der zur Zeit in Europa und Nordamerika gültigen Pharmakopöen

von

Dr. Bruno Hirsch.

1888—90. **Zwei Bände.** gr. 8°. **Preis 44 Mk.**

Als praktisches und zuverlässigstes Nachschlagewerk ist das vorliegende Lexicon für Ärzte und Apotheker **in Gegenden mit Fremdenverkehr unentbehrlich** und einstimmig empfohlen. Bei dem gesteigerten internationalen Verkehr kann **jeder** Arzt, **jeder** Apotheker leicht in die Lage kommen, dass ihm Recepte aus fremden Ländern zur Beurtheilung oder zur Anfertigung, zur Wiederholung übergeben werden.

Höchst misslichen Folgen sind aber Apotheker wie Ärzte ausgesetzt, wenn sie die verordneten Mittel überhaupt nicht kennen oder nicht wissen, wie sie in dem betr. Ursprungslande gesetzlich beschaffen sind.

Selbst wenn einem Arzt oder Apotheker alle einschlägigen Pharmakopöen zu Gebote ständen, würde ihm die **Univ.-Pharmakopöe** unendlich viel Zeit sparen und ihn vor Misverständnissen u. Fehlern schützen.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.